N° D'ORDRE : 38

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉE CLAUDE

1re THÈSE. — PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DES SÉLÉNITO-URANATES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1960 devant la Commission d'examen.

M. LOZAC'H..... *Président.*
Mme WALTER-LÉVY.....
MM. BACHELET..... } *Suffragants.*
COLOMBANI.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

N° D'ORDRE : 38

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉE CLAUDE

1re **THÈSE**. — PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DES SÉLÉNITO-URANATES.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1960 devant la Commission d'examen.**

M. LOZAC'H..... *Président.*
Mme WALTER-LÉVY.....
MM. BACHELET..... } *Suffragants.*
COLOMBANI .....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

UNIVERSITÉ DE CAEN — FACULTÉ DES SCIENCES

Liste du Personnel de la Faculté.

Doyen : M. Lozac'h, Professeur (Chimie).

Professeurs :

MM.	Dangeard	(Géologie).
	Scherer	(Physique générale).
	Apery	(Calcul différentiel et intégral).
	Jacquet	(Microbiologie).
	Bocquet	(Zoologie).
	Colombani	(Physique).
Mme	Walter-Lévy	(Chimie).
MM.	Pitot	(Botanique).
	Campbell	(Mathématiques).
	Bachelet	(Chimie).
	Malliavin	(Mathématiques).

Professeurs sans chaire :

MM.	Le Roux	(Physique).
	Rey	(Zoologie).
	Vialle	(Chimie).
	Cojan	(Physique).
	Pham	(Mathématiques).

Maîtres de conférences :

MM.	Graff	(Chimie).
	Romanet	(Chimie).
	Monier	(Minéralogie).
	Giacomo	(Physique).
	Binet	(Botanique).
	Conia	(Chimie).
	Pareyn	(Géologie).
	Doguet	(Biologie végétale).
	Delloue	(Physique).
	Cabannes	(Physique).
	Rybak	(Physiologie animale).

Maître de conférences adjoint :

Mme	Le Roux	(Zoologie).

Chargé d'Enseignement :

M.	Girault	(Mathématiques).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Chefs de Travaux :

Mme	R. Chauvenet	(Chimie).
MM.	Meslin	(Botanique).
	Legrand	(Chimie).
	Saudray	(Zoologie).
	Mollier	(Chimie).
	Saussey	(Zoologie).

Chefs de Travaux délégués :

M.	Thuillier	(Chimie).
Mlle	Bigeon	(Physique).
M.	Milliard	(Physique).
Mme	Bermond	(Mathématiques).
Mlle	Lemaitre	(Géologie).
MM.	Geffroy	(Mathématiques).
	Takahashi	(Mathématiques).
	Bermond	(Physique).

Assistants :

Mlle	Thieulin	(Chimie).
M.	Marie	(Physique).
Mme	Chinea	(Mathématiques).
MM.	Hamelin	(Physique).
	Boullard	(Botanique).
Mmes	Steeg	(Microbiologie).
	Bauduin	(Zoologie).
M.	Quiniou	(Chimie).
Mmes	Raoul	(Chimie).
	Braseliten	(Chimie).
M.	Braillon	(Chimie).

Assistants délégués :

MM.	Monnaye	(Microbiologie).
	Fronteau	(Mécanique appliquée).
	Patry	(Physique).
	Hommeril	(Géologie).
	Benard	(Zoologie).
	Cadoret	(Minéralogie).
	Daridon	(Physique).
	Larsonneur	(Géologie).
	Larcher	(Physique).
	Cottereau	(Physique).
	Leriverend	(Chimie).
Mme	Avienne	(Botanique).
MM.	Lenoir	(Zoologie).
	Pfaff	(Chimie).

Secrétaire Principal des Facultés ..... M. R. Caucal.

A MES PARENTS

Je tiens à remercier M. le Professeur Bachelet qui m'a toujours guidée dans mon travail avec beaucoup de bienveillance, Mme Walter-Lévy pour l'aide précieuse qu'elle a bien voulu m'apporter en me procurant les spectres de rayons X ainsi que M. le Professeur Lozac'h, Doyen de la Faculté des Sciences, et M. le Professeur Colombani, membres du Jury, qui ont accepté de juger cette thèse.

Que tous les membres du laboratoire trouvent ici, également, l'expression de ma gratitude.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES SÉLÉNITO-URANATES (*)

Par Renée CLAUDE

INTRODUCTION

Différentes combinaisons de l'anhydride sélénieux avec l'oxyde uranique et leurs dérivés ont été signalés dans la littérature. Boutzouréano (1) et Nilson (2) ont obtenu à partir de sulfate d'uranyle : un sélénite neutre UO_3, SeO_2, $2H_2O$ en ajoutant du sélénite de sodium, un sélénite acide $2UO_3$, $3SeO_2$, $7H_2O$ par addition d'acide sélénieux. Sendtner (3) prépare le produit UO_3, $3SeO_2$ à partir de la dissolution de SeO_3UO_2 dans un excès d'acide sélénieux et $UO_2(HSeO_3)_2$ par action de SeO_2 sur de l'oxyde uranique hydraté. Il prépare aussi quelques composés qu'il note en sels doubles tels que $SeO_3(NH_4)_2$, SeO_3UO_2 et le sel de potassium correspondant, mais aucun auteur ne signale le sel de sodium ni les sels d'autres métaux.

Les modes de préparation des composés connus seront rappelés dans les chapitres où ces composés ou des composés similaires ont été étudiés.

Ces données relatives à des travaux assez anciens apportent peu de précisions sur la préparation, la nature et les propriétés des sélénites d'uranyle et de leurs dérivés.

Des essais d'électrophorèse nous ayant montré qu'en présence de sélénite de sodium, le groupement uranyle UO_2^{++} était attiré vers l'anode et ainsi était associé aux anions sélénieux pour donner un anion complexe sélénito-uranique, nous avons été amenée à imaginer un programme de préparations et d'études de ces composés.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 1960 devant la Commission d'examen.

(1) Boutzouréano, *Ann. Chim. Phys.*, 1889, **6**, n° 18, 341.

(2) Nilson, *Bull. Soc. Chim.*, 1875, **1**, 497.

(3) Sendtner, *Liebigs Ann. der Chem.*, 1879, **195**, 325.

1) Leur préparation pouvant être effectuée à partir de sélénite neutre et de sélénite acide d'uranyle, nous avons examiné les modes de formation par voie humide et par voie sèche ainsi que les propriétés de ces derniers composés qui n'étaient pas encore bien connues, notamment la décomposition thermique et l'hydrolyse.

2) Nous avons étudié l'action du sélénite de sodium sur les sélénites neutres et acides d'uranyle et suivi par des mesures de conductivité et de *p*H la réaction de SeO_3Na_2 et de SeO_3NaH sur du nitrate d'uranyle en solution.

Nous avons été amenée à étudier aussi par spectrophotométrie les solutions jaunes où le disélénito-mono-uranate disodique est dissous dans du sélénite de sodium.

3) Les préparations par voie sèche nous ayant donné de bons résultats nous avons appliqué cette méthode aux sélénito-uranates de sodium en prenant comme matière première SeO_2, dont l'excès est éliminé par sublimation, et $UO_3 + SeO_3Na_2$ dans la proportion stœchiométrique. Nous avons aussi remplacé ce mélange où $Na/U = 2$ par du mono-uranate UO_4Na_2 dont la proportion Na/U est aussi égale à 2. Les résultats satisfaisants obtenus avec UO_4Na_2 nous ont conduite à faire réagir $U_2O_7Na_2$ sur SeO_2 en excès.

4) Nous avons étudié les propriétés des sélénito-uranates ainsi préparés, notamment la décomposition thermique.

5) Nous avons voulu préparer quelques sélénito-uranates en suivant les méthodes qui avaient permis d'obtenir les sélénito-uranates de sodium. Nous avons expérimenté les méthodes par voie humide pour l'ammonium, le potassium, le lithium dont les sélénites neutres sont solubles et pour le magnésium dont seul le sélénite acide est soluble ainsi que les préparations par voie sèche.

Les spectres de diffraction des rayons X nous ont permis de caractériser la formation de composés connus ou nouveaux dans les réactions que nous avons étudiées.

Ces composés ont été analysés selon les méthodes usuelles.

CHAPITRE PREMIER

Sélénites d'uranyle.

Boutzouréano (1) et Nilson (2) ont obtenu un sélénite neutre UO_3, SeO_2, $2H_2O$ à partir de sulfate d'uranyle et de sélénite de sodium. Il perd son eau de cristallisation à 100°. Muspratt (4) représente par la formule UO_3, $3SeO_2$ le sel obtenu en dissolvant le sélénite normal dans

(4) Muspratt, *Journ. Chem. Soc.*, 1850, **2**, 52.

l'acide sélénieux. Boutzouréano obtient $2UO_3$, $3SeO_2$, $7H_2O$, qui perd son eau à 100°, en ajoutant l'acide sélénieux concentré à une solution de sulfate d'uranyle et en ajoutant par petites portions une solution de carbonate de sodium. Nilson a trouvé $3UO_3$, $5SeO_2$, $7H_2O$ ou $3(UO_2)SeO_3$, $2H_2SeO_3$, $5H_2O$ quand du sélénite est traité à 60° par 25,66 p. 100 de SeO_2 et d'eau. Si le sélénite d'uranyle est traité par 32 p. 100 de SeO_2, l'hepta-hydrate se forme au lieu du pentahydrate, il en est de même quand il est traité par 77 p. 100 de SeO_2. Selon Nilson ce produit paraît être le plus acide.

Sendtner ([3]) prépare un sélénite acide $UO_2(SeO_3H)_2$ soit par action de SeO_2 sur l'oxyde uranique hydraté, soit par dissolution de SeO_3UO_2 dans un excès d'acide sélénieux, soit par ébullition d'une solution concentrée de Cl_2UO_2 et d'acide sélénieux.

Toutes ces préparations peuvent se répartir selon deux méthodes générales :

1) Synthèses à partir de $SeO_2 + UO_3$ ou $SeO_3UO_2 + SeO_2$, ces préparations n'avaient été effectuées que par voie humide.

2) Réactions de double décomposition entre un sel d'uranyle tels que les sulfates, chlorures et un composé sélénié (SeO_3Na_2 ou SeO_2). Nous avons repris les réactions de synthèse par voie humide et, de plus, nous avons étudié la synthèse par voie sèche. Nous avons étudié de façon systématique par des mesures de *p*H et de conductivité les réactions entre les sels d'uranyle (nitrates et acétates) et l'acide sélénieux.

I. **Préparations des sélénites d'uranyle.** — Nous avons obtenu un sélénite d'uranyle SeO_3UO_2 par action directe de l'oxyde uranique UO_3 sur l'anhydride sélénieux pris à l'état sec ([5]). La réaction de formation est la suivante :

$$SeO_2 + UO_3 \rightarrow SeO_3UO_2.$$

Un mélange pulvérisé dans la proportion d'une molécule d'oxyde uranique pour 3 molécules d'anhydride sélénieux est chauffé à 350° pendant 6 heures en tube scellé et ensuite à 450° à l'air libre afin d'éliminer l'excès d'anhydride sélénieux par sublimation.

Des analyses de ce produit ont donné :

	SeO_2 (p. 100)	UO_3 (p. 100)	Rapport moléculaire SeO_2/UO_3
Préparation 1 . . .	27,6	69,2	1,03
Préparation 2 . .	27,6	72,9	1
Théorie. . . .	27,95	72,0	1

([5]) R. Claude, *C. R.*, 1956, **242**, 643.

La composition de ce produit donne SeO_2/UO_3 très voisin de 1, ce qui correspond à la formule SeO_3UO_2.

En suivant par des mesures de *p*H (fig. 1) l'action de l'acétate d'uranyle sur une solution d'acide sélénieux, nous observons un point d'inflexion pour une proportion équimoléculaire des deux réactifs, ce qui correspond à la réaction :

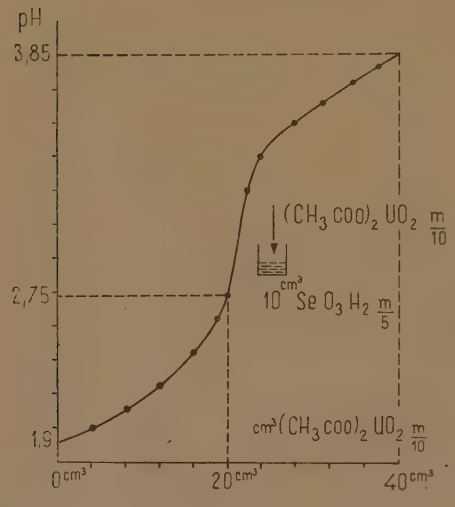


Fig. 1.

$$(CH_3COO)_2UO_2 + SeO_3H_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + 2CH_3COOH \downarrow$$

L'acide acétique ($pK = 4,2$) est déplacé de son sel par l'acide sélénieux dont la première fonction acide est plus forte ($pK_1 = 2,6$). La seconde acidité ($pK_2 = 8,3$) est faible, cependant la réaction totale est favorisée par la précipitation du sélénite d'uranyle.

D'autre part, la quantité d'acide acétique libérée dans la réaction donne théoriquement à la solution un *p*H qui, calculé, correspond au *p*H mesuré au point d'inflexion.

Le précipité obtenu est colloïdal et très difficile à séparer de son eau d'imprégnation, c'est pourquoi la préparation par voie sèche est préférable. Les deux préparations de SeO_3UO_2, par voie sèche et par voie humide donnent le même spectre de rayons X.

Dans la préparation de Boutzouréano par action de sulfate d'uranyle sur du sélénite de sodium que nous avons refaite, le produit précipité retient toujours une certaine partie de sodium variable suivant la proportion des réactifs.

Nous avons étudié d'une façon semblable l'action du nitrate d'uranyle sur une solution d'acide sélénieux. L'acide nitrique étant un acide plus fort que l'acide sélénieux ne devrait pas être déplacé de son sel, cependant il y a précipitation du sélénite acide d'uranyle suivant la réaction :

$$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3H_2 + H_2O \rightarrow 2SeO_2, UO_3, 2H_2O + 2NO_3H.$$

Nous avons pu obtenir plus facilement $2SeO_2, UO_3, 2H_2O$ par action de l'oxyde UO_3 sur l'anhydride sélénieux en solution assez concentrée

mais le phénomène est assez complexe. En effet, alors que les sels d'uranyle sont généralement obtenus par dissolution de l'oxyde UO_3 dans l'acide correspondant, la solubilité de cet oxyde dans une solution de SeO_2 est limitée. Une faible proportion de UO_3 se dissout en donnant une solution instable qui précipite après un temps variable suivant la quantité d'oxyde UO_3 ajoutée et la concentration de la solution d'anhydride sélénieux. Le dépôt formé a été analysé et correspond à un composé bien défini entre l'anhydride sélénieux et l'oxyde uranique : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ que nous appellerons sélénite acide d'uranyle (diagramme 2).

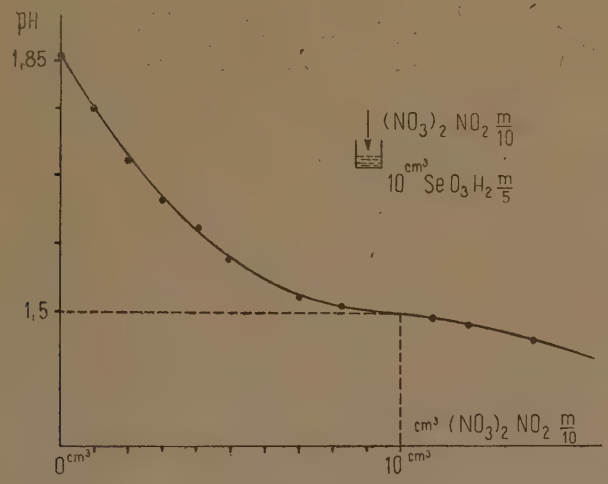


Fig. 2.

	SeO_2 (p. 100)	UO_3 (p. 100)	Rapport moléculaire SeO_3/UO_3
Expérimental . . .	40,3	51,96	1,98
Théorie.	40,8	52,5	2

Le rapport SeO_2/UO_3 est voisin de 2 ce qui correspond à la formation de $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ suivant la réaction :

$$2SeO_3H_2 + UO_3 \rightarrow 2SeO_2,\ UO_3,\ 2H_2O.$$

La quantité d'oxyde UO_3 pouvant se dissoudre dans une solution aqueuse d'anhydride sélénieux est porportionnelle à la concentration de

cette dernière. Cependant, on ne peut dissoudre plus de 1 molécule de UO_3 pour 10 molécules de SeO_2 avant la précipitation. Il faut partir d'une solution très concentrée en SeO_2 (3 mol/litre) afin de dissoudre le plus possible de UO_3, la précipitation est alors plus importante. La solution peut « redissoudre » une nouvelle quantité d'oxyde uranique, il y a, ensuite, précipitation dans les mêmes conditions que précédemment.

Le poids maximum d'oxyde uranique qui peut ainsi être transformé en sélénite acide d'uranyle correspondant à la réaction précédente. Cependant, en ajoutant des quantités de SeO_2 et de UO_3 correspondantes à la réaction, on peut craindre qu'il reste une faible proportion d'oxyde uranique non transformée en sélénite acide. Il est donc préférable, pour obtenir un produit plus pur, mieux cristallisé et plus favorable à l'étude par les rayons X, de cesser l'addition d'oxyde uranique dès que l'on observe la précipitation. La chaleur décomposant partiellement le produit humide en favorisant l'hydrolyse, il convient de le sécher sous vide jusqu'à poids constant et la composition correspond à la formule : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$.

Nous avons aussi observé la formation de ce produit par action prolongée d'une solution d'acide sélénieux assez concentrée sur le sélénite normal.

II. **Propriétés chimiques des sélénites d'uranyle.** — Nous avons signalé précédemment les expériences d'électrophorèse mettant en évidence l'existence de complexes sélénito-uraniques.

La technique de cette méthode consiste à appliquer une différence de potentiel électrique de 100 à 500 V aux extrémités d'une bande de papier de 2 à 3 cm de largeur et de 10 à 20 cm de longueur humectée d'un électrolyte susceptible de complexer l'uranium. La goutte de la solution à étudier est déposée au centre de la bande de papier. La position de l'uranium est décelée par une solution de $Fe(CN)_6K_4$ pulvérisée qui donne une coloration brun rouge avec les sels d'uranyle. Quand le complexe est stable on le détruit en pulvérisant auparavant un réactif approprié par exemple l'acide acétique dilué.

On admet que si un élément se dirige vers l'anode, c'est qu'il existe en plus grande quantité sous forme d'anions que sous forme de cations.

Nous avons remarqué (6) l'influence de la concentration de l'électrolyte sur le sens de migration de l'ion uranyle associé à certains anions. Cependant la concentration pour laquelle il y a inversion dépend de l'électro-affinité du cation.

---

(6) R. Claude, *C. R.*, 1955, **240**, 419-421

En solution diluée de SeO_3H_2 jusqu'à une concentration inférieure à $\frac{M}{3}$, l'uranium va vers la cathode, ainsi il doit exister dans la solution à l'état de sélénite acide d'uranyle.

Pour des concentrations supérieures à $\frac{M}{3}$, l'uranium entre dans un anion complexe sélénito-uranique et se dirige vers l'anode. Ces solutions sont d'ailleurs peu stables. L'uranium peut être décelé par le $Fe(CN)_6K_4$ sans qu'il y ait lieu d'ajouter de l'acide acétique pour détruire le complexe éventuel.

Quand l'électrolyte est du sélénite de sodium $\frac{M}{2}$ l'uranium va toujours vers l'anode. Dans ce cas l'anion sélénito-uranique formé est à l'état de complexe stable puisque dissimulé à l'action du ferrocyanure de potassium.

On ne peut diminuer la concentration de la solution car il y a hydrolyse et alors il n'y a plus migration de l'uranium qui reste au centre du papier. Dans toutes nos préparations nous avons utilisé des solutions concentrées d'acide sélénieux ou de sélénite de sodium.

Nous verrons plus loin la formation de disélénito-mono-uranate disodique ayant pour formule $UO_2(SeO_3)_2Na_2$. Il est donc assez logique d'écrire la formule du sélénite acide comme celle d'un acide sélénito-uranique hydraté $UO_2(SeO_3)_2H_2$, H_2O, mais il est difficile de prévoir selon les conditions où l'on opère la forme prédominante.

Ainsi, il est préférable d'écrire ce composé : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$.

Pour se rendre compte de l'écart des pH de précipitation existant entre les deux sélénites d'uranyle, nous préparons le mélange suivant :

$$2\ cm^3\ (NO_3)_2UO_2\,\frac{M}{4} + 2\ cm^3\ SeO_3H_2\,\frac{M}{4}$$

correspondant à la formation de SeO_3UO_2. Le précipité formé est dissous dans 10 cm³ de NO_3H N. Il y a précipitation de SeO_3UO_2 après addition de 9,2 cm³ de NaOH pour un pH = 1,3. Dans les mêmes conditions le mélange correspondant à la formation de $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ soit : 2 cm³ $(NO_3)_2UO_2\,\frac{M}{4}$ + 4 cm³ $SeO_3H_2\,\frac{M}{4}$, dissous dans 10 cm³ de NO_3H N, précipite sous forme de : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ par addition de 8,5 cm³ de NaOH N à un pH = 1,14. Le sélénite acide précipite donc à un pH plus acide.

Les bases agissent d'une façon semblable sur ces deux sélénites qu'elles décomposent à froid avec formation de diuranate :

$$2SeO_3UO_2 + 6NaOH \rightarrow 2SeO_3Na_2 + U_2O_7Na_2 + 3H_2O$$

$$2(2SeO_2,\ UO_3,\ 2H_2O) + 10NaOH \rightarrow 4SeO_3Na_2 + U_2O_7Na_2 + 9H_2O.$$

L'eau oxygénée les décompose en peroxyde UO_4 et en acide sélénique SeO_4H_2.

$$SeO_3UO_2 + 2H_2O_2 \rightarrow SeO_4H_2 + \underset{\downarrow}{UO_4} + H_2O$$

$$2SeO_2, UO_3, 2H_2O + 3H_2O_2 \rightarrow 2SeO_4H_2 + \underset{\downarrow}{UO_4} + 3H_2O.$$

Les précipités obtenus dans ces réactions ne contiennent plus de sélénium. Si nous mettons les sélénites en contact avec du sulfate d'hydrazine, il y a réduction immédiate avec formation de Se.

Une étude thermogravimétrique de ces composés permet d'écrire, d'après les pertes de poids, les réactions de décomposition (fig. 3*a*) et (fig. 3*b*). La vitesse de chauffe est de 150°/heure.

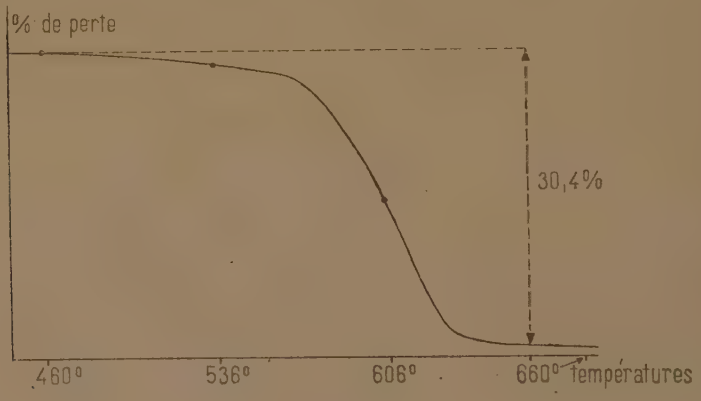


Fig. 3*a*.

Le sélénite normal est stable jusqu'à 550°. A partir de cette température, il se décompose suivant la réaction :

$$3SeO_3UO_2 \rightarrow 3SeO_2 + U_3O_8 + 1/2O_2.$$

Le sélénite acide d'uranyle, obtenu par dissolution de UO_3 dans l'acide sélénieux et précipitation, montre une perte de poids de 6,6 p. 100 entre 150° et 200° environ, ce qui correspondrait au départ de deux molécules d'eau :

$$2SeO_2, UO_3, 2H_2O \rightarrow Se_2O_5UO_2 + 2H_2O.$$

Il s'agit, probablement, de molécules d'eau de constitution car elles ne sont pas décelées par le réactif de Karl Fischer. Il n'est pas possible de les extraire au moyen de solvants organiques tel que le toluène par exemple. D'autre part, les spectres de rayon X de $2SeO_2, UO_3, 2H_2O$

séché sous vide (spectre 2) et du même produit déshydraté par séchage à 200° (spectre 3) sont différents. On peut penser que les deux molécules d'eau éliminées à 200° étaient de l'eau de constitution.

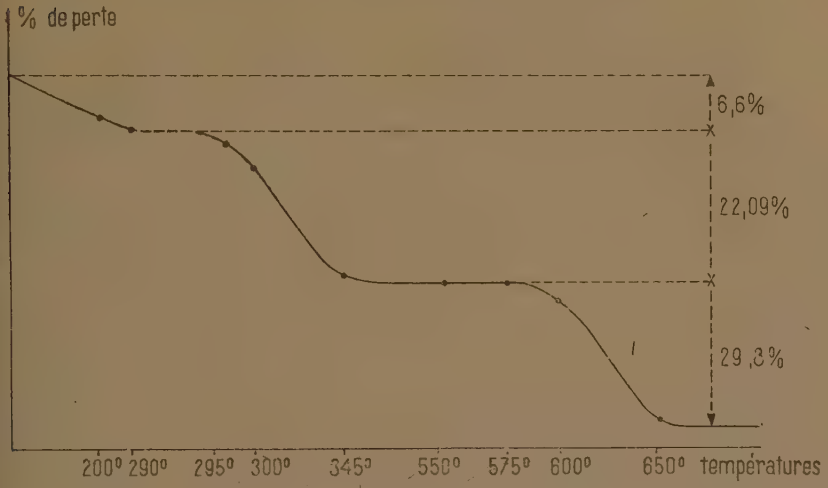


Fig. 3*b*.

De 290° à 350° :

$$Se_2O_5UO_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + SeO_2$$

et au-dessus de 550° il y a décomposition en oxyde :

$$3SeO_3UO_2 \rightarrow 3SeO_2 + U_3O_8 + 1/2O_2.$$

Hydrolyse des sélénites d'uranyle. — Nous avons étudié l'hydrolyse du sélénite acide d'uranyle par agitation d'une quantité déterminée du produit dans un certain volume d'eau, soit par exemple : 0,85 g de $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ pour 100 cm³ d'eau bidistillée. Cette solution est agitée jusqu'à équilibre de la conductivité électrique puis le précipité est essoré et repris par une nouvelle quantité d'eau et ainsi jusqu'à ce que la conductivité de la solution soit du même ordre que celle de l'eau pure. Le *p*H est pour la première hydrolyse de 2,6. Il est à peu près constant à partir de la troisième hydrolyse et a pour valeur 4,8. Le résidu final possède un spectre de rayons X (4) nouveau et bien déterminé. D'autre part, l'analyse confirme la formation d'un sélénite dont le rapport $SeO_2/UO_3 = 2/3$. Par hydrolyse ménagée, c'est-à-dire après une première hydrolyse jusqu'à conductivité constante, on obtient un produit dont le rapport $SeO_2/UO_3 = 1$.

On peut admettre tout d'abord la condensation :

$$2UO_2(SeO_3)_2H_2 + HOH \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3H_2.$$

La concentration en sélénium ainsi que le pH de la liqueur obtenue dans cette première hydrolyse correspond à cette réaction.

Puis ensuite :

$$3U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + HOH \rightarrow 2U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3H_2.$$

Ce même sélénite a été obtenu en opérant dans des conditions de pH semblables. Si nous ajoutons 1 molécule d'acide sélénieux à 3 molécules d'acétate d'uranyle, le pH de la solution est sensiblement de 4,2. Ce mélange agité plusieurs jours donne un produit dont la composition correspond à la proportion $2SeO_2$ pour $3UO_3$ et ayant un spectre de rayons X bien défini, le même que celui du produit obtenu par hydrolyse. L'hydrolyse à chaud est plus rapide mais il y a réduction et dépôt de sélénium. Pour éviter cette hydrolyse lors des préparations par voie humide, il faut toujours opérer en solutions suffisamment concentrées.

Pour éviter l'hydrolyse, nous avons fait réagir sur UO_3 des solutions organiques de SeO_2. Une solution d'anhydride sélénieux dans le dioxanne paraît stable à l'abri de la lumière mais le sélénite d'uranyle ainsi préparé se décompose peu à peu.

Le sélénite acide est insoluble dans une solution moléculaire d'acide sélénieux.

Les sélénites d'uranyle que nous avons obtenus sont décomposés par les acides forts. Mais, quand ces solutions obtenues par acidification sont neutralisées par les bases, il y a reprécipitation à des pH différents suivant le sélénite d'uranyle initial.

CHAPITRE II

A) Préparations des sélénito-uranates de sodium (par voie humide).

Les mémoires de Sendtner ([3]) n'indiquent aucune préparation de sélénito-uranates de sodium. Par voie humide la méthode qui nous a paru la plus simple a été celle de faire réagir SeO_3UO_2 sur SeO_3Na_2 afin d'obtenir des sélénito-uranates neutres et sur SeO_3NaH pour préparer des sélénito-uranates acides. Les réactions de double décomposition entre un sel d'uranyle et un sélénite soluble que certains auteurs ont employé pour la préparation de sélénite d'uranyle permet aussi d'obtenir des sélénito-uranates quand le sélénite soluble est en excès.

Nous avons fait l'étude systématique de ces réactions par la mesure du *p*H et de la conductivité électrique de mélanges préparés en maintenant constant le total des concentrations moléculaires des deux constituants.

I. **Action de SeO_3UO_2 sur une solution de SeO_3Na_2.** — Le sélénite d'uranyle se dissout dans une solution concentrée de SeO_3Na_2. Cependant, cette solubilité est limitée : la proportion de SeO_3UO_2 qui peut se dissoudre augmente légèrement avec la concentration de la solution de sélénite de sodium. L'on peut en effet dissoudre au maximum 1 molécule de sélénite d'uranyle pour 2 molécules de SeO_3Na_2 dans une solution de sélénite de sodium contenant 1 molécule par litre. Une telle solution est instable et cristallise au bout de peu de temps mais une partie de l'uranium reste en solution car celle-ci est jaune. Les recherches faites sur la constitution de ces « solutions jaunes » sont indiquées plus loin (chapitre II B).

Les cristaux sont essorés et lavés sur verre fritté, séchés sous vide jusqu'à poids constant et analysés :

	SeO_2 (p. 100)	UO_3 (p. 100)	Na_2O (p. 100)	Rapport atomique U/Se/Na
Préparation 1	39,6	49,9	10,3	1/1,91/2,06
Préparation 2	39,4	50,1	10,3	1/1,9/2
Théorie	38,9	50,2	10,9	1/2/2

La dissolution du sélénite acide d'uranyle dans SeO_3Na_2 est plus rapide mais se fait dans une proportion plus faible car la solution cristallise immédiatement en donnant le même produit. Par analogie avec les formules de nombreux complexes d'uranyle, on peut penser que ce composé que nous appellerons disélénito-mono-uranate disodique A, doit pouvoir s'écrire $UO_2(SeO_3)_2Na_2$, on peut aussi le faire dériver de UO_4Na_2 par substitution de deux oxygènes par deux groupements SeO_3. Il peut ainsi être groupé avec les sélénito-uranates de sodium B, C, D, qui seront examinés plus loin.

II. **Étude de la réaction** $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2$. — Nous avons pu mettre aussi en évidence la formation de sélénito-uranates de sodium en suivant par des mesures de conductibilité électrique les réactions de double décomposition entre le nitrate d'uranyle et le sélénite de sodium.

Les différents mélanges de solutions de chacun des deux sels $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2$ pris à des concentrations égales soit $\frac{M}{4}$, occu-

pent un volume constant. Ils nous ont donnés les résultats représentés par les courbes $4a$ et $4b$ dont l'abscisse est le rapport des deux solutions : m et l'ordonnée respectivement la conductibilité en mhos et le pH.

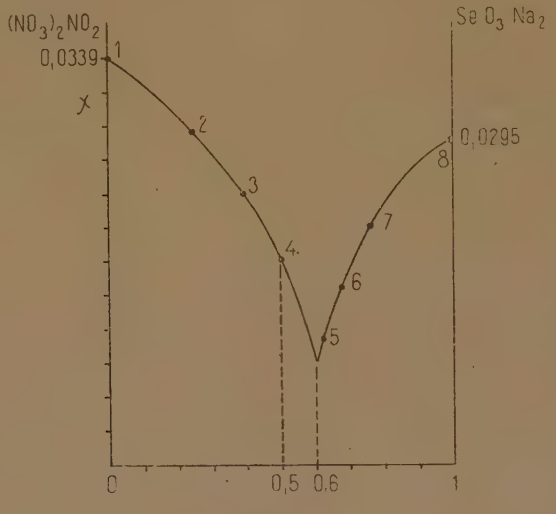


Fig. 4a.

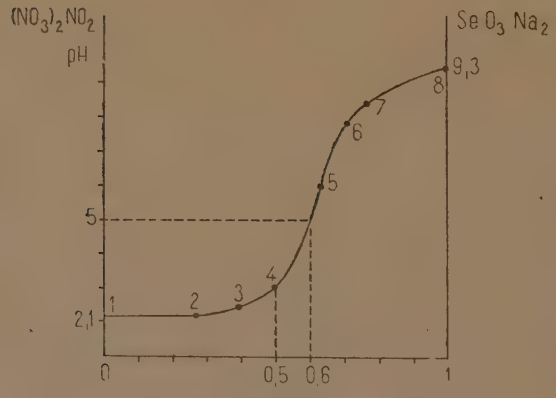


Fig. 4b.

L'analyse du précipité obtenu dans le mélange 2 montre qu'il y a formation de SeO_3UO_2 :

(1) $$(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + 2NO_3Na.$$

De nouveaux mélanges sont faits pour préciser le point singulier.

Le filtrat correspondant au mélange 1 (fig. 5*a*) c'est-à-dire aux proportions de la réaction (1) ne contient plus de sélénium mais de l'uranium à la concentration de 0,014 at/litre.

D'autre part, la différence du *p*H du mélange (*p*H = 2,75) et de

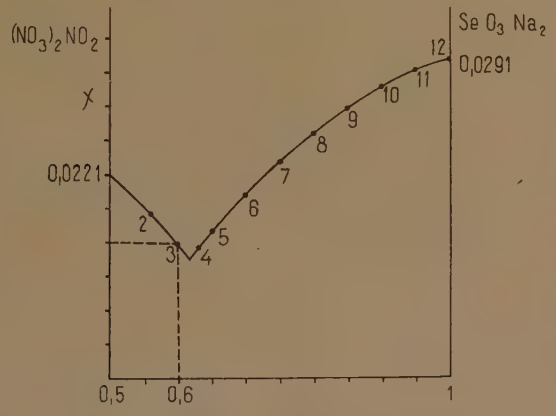


Fig. 5*a*.

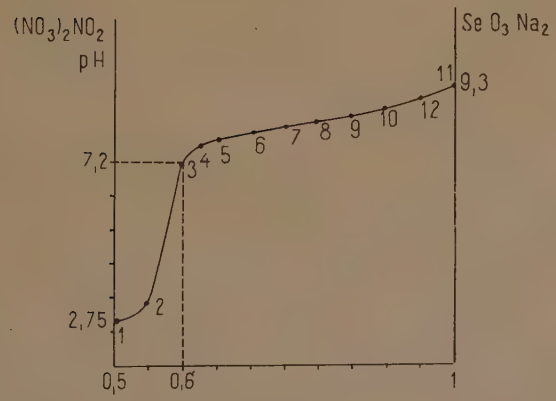


Fig. 5*b*.

$NO_3Na\,\frac{M}{4}$ (*p*H = 6,5), doit provenir de $(NO_3)_2UO_2$ resté en solution. Le mélange correspondant contenant $(NO_3)_2UO_2$ 0,014 M + $NO_3Na\,\frac{M}{4}$ a un *p*H = 3 ce qui confirme l'hypothèse.

D'après le pH du mélange 1 on peut donc prévoir l'existence d'ions simples UO_2^{++} ou condensés $U_2O_5^{++}$ en solution.

Du sélénito-uranate se forme avant que tout l'uranium soit précipité à l'état de SeO_3UO_2 et explique que le point singulier correspondant à la réaction théorique (1) de formation de SeO_3UO_2 n'apparaît pas sur la courbe.

Le produit précipité dans le mélange correspondant au point singulier de la courbe donne la proportion atomique suivante :

$$U/Se/Na = 1/0{,}73/0{,}68.$$

Un mélange fait dans les mêmes proportions mais à partir de solutions M, précipite un produit qui a pour composition :

$$U/Se/Na = 1/1{,}43/1{,}45$$

ce qui se rapproche de la proportion correspondant au disélénito-monouranate disodique.

L'hydrolyse est donc moins forte que pour $c = \frac{M}{4}$, elle n'a pas lieu si le nitrate d'uranyle est en présence d'un excès de SeO_3Na_2 à des concentrations moléculaires.

Etudions, d'après la forme de la courbe de conductivité, les réactions possibles. Dans les différents mélanges nous avons maintenu constante la somme des concentrations totales des corps réagissants soit :

$$| SeO_3Na_2 | + | (NO_3)_2UO_2 | = Co$$

donc :

$$| SeO_3Na_2 | = mCo \quad \text{et} \quad | (NO_3)_2UO_2 | = (1-m)Co.$$

La première réaction probable est donnée par (1).

(1) $$(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + 2NO_3Na.$$

Nous calculerons la conductivité en admettant une dissociation ionique totale en solution.

Le nombre d'ions en solution sera différent suivant les valeurs de m :

1) *si* $m < 0{,}5$ il y aura moins de SeO_3Na_2 que de $(NO_3)_2UO_2$, tout le SeO_3Na_2 sera transformé mais il restera du $(NO_3)_2UO_2$.

Calculons le nombre d'ions restant en solution :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}
0	$2mCo$	$2(1-m)Co$	$(1-2m)Co.$

La conductivité λ sera donc :

$$\lambda = 2mCo\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + (1-2m)Co\Lambda_{UO_2^{++}}.$$

La courbe représentative doit donc être une droite partant pour :

$$m = 0 \text{ de } \lambda = 2Co\Lambda_{NO_3^-} + Co\Lambda_{UO_2^{++}} = Co\Lambda_{(NO_3)_2UO_2}$$

et se termine pour :

$$m = 0{,}5 \text{ à } \lambda = Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{NO_3^-} = Co\Lambda_{NO_3Na}$$

puisque SeO_3UO_2 formé est insoluble.

La pente est négative, il y a diminution du nombre d'ions NO_3^-.

2) Si $m > 0{,}5$ en supposant que la réaction (1) se produise seule il y a moins de $(NO_3)_2UO_2$ que de SeO_3Na_2, tout le $(NO_3)_2UO_2$ sera transformé, il restera du SeO_3Na_2.

Calculons le nombre d'ions restant en solution :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}
$(2m-1)Co$	$2mCo$	$2(1-m)Co$	0

la conductivité sera :

$$\lambda = (2m-1)Co\Lambda_{SeO_3^=} + 2mCo\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-}.$$

La courbe représentative est une droite partant de :

$$m = 0{,}5 : \lambda = Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{NO_3^-} = Co\Lambda_{NO_3Na}$$

pour se terminer à :

$$m = 1 : \lambda = Co\Lambda_{SeO_3^=} + 2Co\Lambda_{Na^+} = Co\Lambda_{SeO_3Na_2}.$$

Nous aurons un meilleur accord avec la courbe expérimentale en considérant la formation du disélénito-mono-uranate disodique insoluble.

Pour $m < 0{,}5$ on peut admettre approximativement qu'il se forme seulement SeO_3UO_2, mais pour $m > 0{,}5$ la réaction suivante a lieu :

$$SeO_3UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2$$

soit au total :

(2) $$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 2NO_3Na.$$

Admettons que cette réaction soit complète et calculons le nombre d'ions pour $0{,}5 < m < 0{,}66$:

UO_2^{++}	NO_3^-	Na^+	$SeO_3^=$
0	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co$	0

la conductivité sera :

$$\lambda = 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + 2(1-m)Co\Lambda_{Na^+}.$$

Il s'agit d'une droite qui passe par les points :

$$m = 0{,}5 \quad \lambda = Co\Lambda_{NO_3^-} + Co\Lambda_{Na^+} = Co\Lambda_{NO_3Na}$$
$$m = 0{,}66 \quad \lambda = 0{,}66Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}66Co\Lambda_{Na^+} = 0{,}66Co\Lambda_{NO_3Na}.$$

Cette droite correspond à une diminution de la conductivité.

Pour $m > 0{,}66$ le nombre d'ions sera :

UO_2^{++}	NO_3^-	Na^+	$SeO_3^=$
0	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co + 2(3m-2)Co$ (remarque n° 1)	$(3m-2)Co$

conductivité :

$$\lambda = 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + 2(2m-1)Co\Lambda_{Na^+} + (3m-2)Co\Lambda_{SeO_3^=}$$

la courbe représentative est une droite partant :

pour : 0,66 de $\lambda = 0{,}66Co\Lambda_{NO_3Na}$

et se terminant

pour $m = 1$ à $\lambda = 2Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{SeO_3^=} = Co\Lambda_{SeO_3Na_2}$.

Cette droite montre une augmentation de la conductivité.

Cependant, la dissociation n'est pas totale, les tronçons de droite sont remplacés par des tronçons de courbe qui se coupent sur la figure 4*a* au point de même abscisse que les droites théoriques. Le produit précipité serait donc un disélénito-mono-uranate disodique qui d'après l'analyse est partiellement hydrolysé dans les conditions de l'expérience c'est-à-dire à la concentration $\frac{M}{4}$.

D'après cette étude nous voyons donc qu'il sera possible de préparer le disélénito mono-uranate disodique à partir de nitrate d'uranyle sur du sélénite de sodium en solutions très concentrées pour éviter l'hydrolyse. En effet, dans le mélange suivant : 1 molécule de $(NO_3)_2UO_2$ 1,42 m pour 4 molécules de SeO_3Na_2 1,26 m, le sélénite de sodium est en excès. Le produit précipité après agitation jusqu'à conductivité constante est filtré et lavé sur verre fritté et son analyse donne un rapport U/Se/Na = 1/2/2 c'est-à-dire : $UO_2(SeO_3)_2Na_2$.

En solutions plus diluées ou contenant une plus faible proportion de sélénite de sodium, il y a hydrolyse partielle comme nous l'avons indiqué précédemment. Dans les deux préparations ($SeO_3UO_2 + SeO_3Na_2$)

Remarque n° 1. — Calcul du nombre d'ions Na^+ dans le cas où $m > 0{,}66$. Il y a deux fois plus d'ions Na contenus dans NO_3Na qu'il y a de $(NO_3)_2UO_2$ donc $2(1-m)Co$. Tout l'uranium étant transformé en $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ il y aura $2(1-m)Co$ atomes de Na précipités. La différence restera sous forme de SeO_3Na_2 soluble, donc donnant des ions, soit :

$$[2m - 2(1-m) - 2(1-m)]Co = (2m - 4 + 4m)Co = 2(3m-2)Co.$$

et $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2$, nous sommes en présence d'un excès de sélénite de sodium et la précipitation est incomplète, il reste en solution un anion complexe sélénito-uranique de coloration jaune, très stable car par électrophorèse d'une telle solution il y a migration de l'uranium vers l'anode.

Etudions la réaction de double décomposition SeO_3Na_2 sur $(NO_3)_2UO_2$ en ajoutant des quantités croissantes de sélénite de sodium $\frac{M}{4}$ à une quantité fixe de nitrate d'uranyle pris à la même concentration.

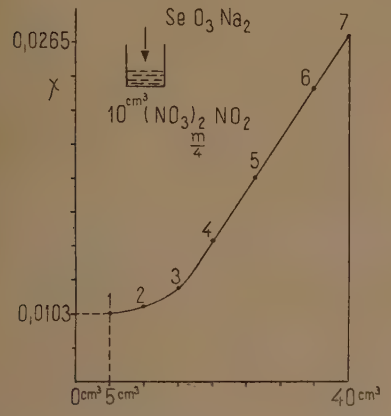


Fig 6*a*.

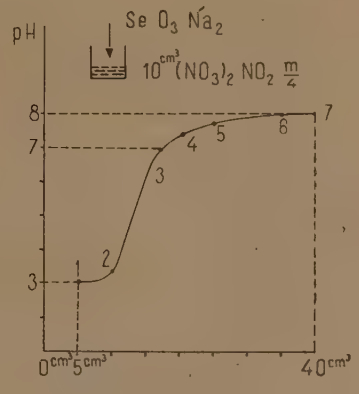


Fig. 6*b*.

Les courbes de la figure 6*a* et 6*b* présentent un point singulier compris entre le mélange 3 pour lequel $m = 0{,}6$ et le mélange 4 : $m = 0{,}66$ ce qui confirme la réaction (2) de formation du disélénito-mono-uranate disodique.

III. **Étude de la réaction** $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3NaH$. — Le sélénite d'uranyle dans une solution de sélénite acide de sodium SeO_3NaH, se transforme en disélénito-mono-uranate monosodique acide insoluble dans cette solution. C'est pourquoi, nous avons mis en évidence sa formation en étudiant la réaction de double décomposition $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3NaH$.

Les courbes expérimentales sont données par les figures 7*a* et 7*b*.

Les quantités stœchiométriques de la réaction :

$$(NO_3)_2UO_2 + 3SeO_3NaH \rightarrow UO_2(SeO_3)_2NaH + 2NO_3Na + SeO_3H_2$$

correspondent au mélange 8 dont le point représentatif est voisin du point singulier dans la courbe de conductivité et de plus nous obser-

vons un changement très net dans la coloration du précipité. Dans l'essai 9, il n'y a plus d'uranium dans le filtrat et l'analyse du produit solide donne un rapport U/Se/Na = 1/2, 1/1,06.

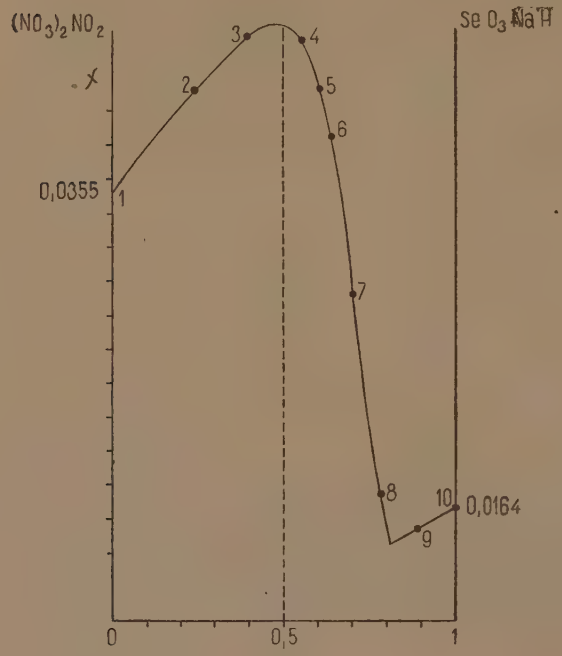


Fig. 7a.

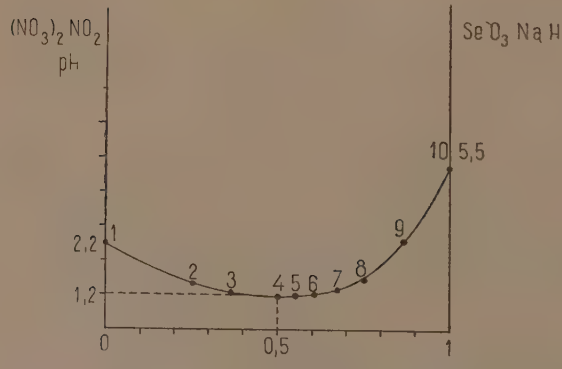


Fig. 7b.

L'analyse montre la présence de 2,8 p. 100 d'eau dans le produit solide ce qui correspond à une molécule d'eau pour le produit suivant : $2\,UO_3$, $4SeO_2$, Na_2O, H_2O que l'on peut écrire $UO_2(SeO_3)_2NaH$ puisque

nous verrons dans l'analyse thermique qu'il s'agit d'une molécule d'eau de constitution. Une analyse après séchage du produit sous vide montre qu'il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Pour expliquer l'allure des courbes expérimentales 8*a* et 8*b*, nous avons supposé le processus suivant :

Les concentrations des corps réagissants sont :

$$| SeO_3NaH | = mCo \quad \text{et} \quad | (NO_3)_2UO_2 | = (1-m)Co.$$

Pour $0 < m < 0{,}66$ on pouvait envisager la réaction :

$$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3NaH \rightarrow (SeO_3H)_2UO_2 + 2NO_3Na.$$

Cependant le fait que le *p*H diminue constamment de 2,2 jusqu'à 1,2 pour $m = 0{,}55$ permet d'écarter cette réaction qui aurait au contraire amené une augmentation de *p*H par suite du remplacement progressif de $(NO_3)_2UO_2$ par NO_3Na. Ainsi, nous avons été amenée à prévoir la réaction :

(1) $$(NO_3)_2UO_2 + SeO_3NaH \rightarrow SeO_3UO_2 + NO_3Na + NO_3H.$$

Pour $0 < m < 0{,}5$ nous sommes dans les conditions de proportion des réactifs et de *p*H favorables à la précipitation de SeO_3UO_2 qui est de 1,3 environ. Puis le *p*H reste sensiblement constant, SeO_3NaH neutralise NO_3H jusqu'à ce que *m* atteigne la valeur 0,66 :

$$NO_3H + SeO_3NaH \rightarrow SeO_3H_2 + NO_3Na$$

soit au total :

(2) $$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3NaH \rightarrow SeO_3UO_2 + 2NO_3Na + SeO_3H_2.$$

Pour $0{,}66 < m < 0{,}75$, SeO_3NaH se fixe sur SeO_3UO_2 en donnant un complexe insoluble :

$$SeO_3UO_2 + SeO_3NaH \rightarrow UO_2(SeO_3)_2NaH$$

donc finalement :

(3) $$(NO_3)_2UO_2 + 3SeO_3NaH \rightarrow UO_2(SeO_3)_2NaH + NO_3Na + SeO_3H_2.$$

La somme des concentrations étant maintenue constante le rapport des quantités de SeO_3H_2 formé dans les réactions (2) et (3) est égale à $\frac{4}{3}$ et ainsi de $m = 0{,}66$ à $m = 0{,}75$ le *p*H augmente.

Pour $m > 0{,}75$, SeO_3NaH ajouté reste en solution et ayant une réaction peu acide (sel d'acide faible et de base forte) le *p*H augmente avec *m*.

Etudions la courbe des conductivités électriques en admettant une dissociation ionique complète.

1) *pour* $m < 0{,}5$ et en considérant d'abord la réaction (1) tout SeO_3NaH est transformé, il reste du $(NO_3)_2UO_2$ en solution :

Calculons le nombre d'ions en solution :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}	H^+
0	mCo	$2(1-m)$Co	$(1-m)$Co	mCo

et la conductivité :

$$\lambda = m\text{Co}\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)\text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + (1-m)\text{Co}\Lambda_{UO_2^{++}} + m\text{Co}\Lambda_{H^+}.$$

La droite représentative passe par les points :

$$\text{pour } m = 0, \lambda = 2\text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + \text{Co}\Lambda_{UO_2^{++}} = \text{Co}\Lambda_{(NO_3)_2UO_2}$$
$$\text{pour } m = 0{,}5\ \lambda = 0{,}5\text{Co}\Lambda_{Na^+} + \text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}5\text{Co}\Lambda_{H^+}$$
$$\lambda = 0{,}5\,[\text{Co}\Lambda_{NO_3Na} + \text{Co}\Lambda_{NO_3H}]$$

où SeO_3UO_2 a précipité.

La diminution du nombre d'ions est compensée par la grande valeur de la conductivité équivalente de l'ion H^+, il y a donc augmentation de la conductivité donnant à la courbe une pente positive.

2) *pour* $m > 0{,}5$ (réaction 1), il reste en solution du SeO_3NaH.
Le nombre d'ions sera :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}	H^+
$(2m-1)$Co	mCo	$2(1-m)$Co	0	mCo.

La conductivité sera :

$$\lambda = (2m-1)\text{Co}\Lambda_{SeO_3^=} + m\text{Co}\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)\text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + m\text{Co}\Lambda_{H^+}$$

elle est représentée par une droite partant de :

$$m = 0{,}5\ \lambda = 0{,}5\text{Co}[\Lambda_{NO_3Na} + \Lambda_{NO_3H}]$$

et se terminant à :

$$m = 1\ \lambda = \text{Co}\Lambda_{SeO_3^=} + \text{Co}\Lambda_{Na^+} + \text{Co}\Lambda_{H^+} = \text{Co}\Lambda_{SeO_3NaH}.$$

La conductivité équivalente de $(NO_3)_2UO_2$ est environ deux fois plus élevée que celle de SeO_3NaH, il y aura donc finalement une diminution de la conductivité et la deuxième partie de la courbe est une droite à pente négative.

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les courbes expérimentales sont très différentes de la courbe relative à la réaction (1) et laissent prévoir la formation d'un disélénito-mono-uranate monosodique acide insoluble. Un maximum correspond à $m = 0.5$. On peut donc admettre la réaction (1) jusqu'à $m = 0{,}5$.

Pour $0{,}5 < m < 0{,}66$ SeO_3NaH sert à neutraliser l'excès de NO_3H et donne finalement la réaction totale (2).

Le nombre d'ions sera alors :

UO_2^{++}	$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	H^+
o	$(2m-1)Co$	mCo	$2(1-m)Co$	mCo

et la conductivité :

$$\lambda = (2m-1)Co\Lambda_{SeO_3^=} + mCo\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + mCo\Lambda_{H^+}$$

pour $m = 0{,}5$ $\lambda = 0{,}5Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}5Co\Lambda_{H^+}$

$$\lambda = 0{,}5Co[\Lambda_{NO_3Na} + \Lambda_{NO_3H}]$$

pour $m = 0{,}66$ $\lambda = 0{,}33Co\Lambda_{SeO_3^=} + 0{,}66Co\Lambda_{Na^+} + 0{,}66Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}66Co\Lambda_{H^+}$

$$\lambda = 0{,}66Co\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}33Co\Lambda_{SeO_3H_2}$$

l'acide sélénieux est un acide faible donc moins dissocié que l'acide nitrique, il y aura donc une diminution de la conductivité.

Pour $0{,}66 < m < 0{,}75$, SeO_3NaH se fixera sur SeO_3UO_2 pour donner le disélénito-mono-uranate monosodique acide insoluble selon la réaction (3).

Calculons le nombre d'ions :

UO_2^{++}	$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	H^+
o	$(1-m)Co$	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co$

La conductivité :

$$\lambda = (1-m)Co\Lambda_{SeO_3^=} + 2(1-m)Co\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + 2(1-m)Co\Lambda_{H^+}$$

est représentée par une droite partant de :

$$m = 0{,}66 \quad \lambda = 0{,}66Co\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}33Co\Lambda_{SeO_3H_2}$$

et se terminant à :

$$m = 0{,}75$$

$$\lambda = 0{,}25Co\Lambda_{SeO_3^=} + 0{,}5Co\Lambda_{Na^+} + 0{,}5Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}5Co\Lambda_{H^+}$$

$$\lambda = 0{,}5Co\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}25Co\Lambda_{SeO_3H_2}$$

d'où diminution de la conductivité.

Enfin pour $m > 0{,}75$, nous pouvons admettre que tout l'uranium sera transformé en disélénito-mono-uranate monosodique acide. Le nombre d'ions sera :

UO_2^{++}	$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	H^+
o	$(3m-2)Co$	$(2m-1)Co$	$2(m-1)Co$	$(2m-1)Co$

La conductivité :

$$\lambda = (3m-1)Co\Lambda_{SeO_3^=} + (2m-1)Co\Lambda_{Na^+} + 2(m-1)Co\Lambda_{NO_3^-} + (2m-1)Co\Lambda_{H^+}$$

est représentée par une droite partant de :

$$m = 0{,}75\ \lambda = 0{,}5\mathrm{Co}\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}25\mathrm{Co}\Lambda_{SeO_3H_2}$$

et se terminant à :

$$m = 1\ \lambda = \mathrm{Co}\Lambda_{SeO_3NaH}$$

Il y a augmentation du nombre d'ions total et du nombre d'ions H^+ donc augmentation de la conductivité.

La courbe théorique qui tient compte des réactions 1, 2 et 3 correspond à la courbe expérimentale précédente et confirme la formation de disélénito-mono-uranate monosodique acide que l'on peut préparer à partir de $(NO_3)_2UO_2$ et de SeO_3NaH dans les quantités stœchiométriques de la réaction (3).

B) Étude des solutions jaunes A.

I. — Dans le chapitre consacré aux méthodes de préparation de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$, il a été signalé que SeO_3UO_2 mis en contact d'une solution concentrée de SeO_3Na_2, se « dissolvait » mais que la solution instable laissait déposer $UO_2(SeO_3)_2Na_2$; la précipitation a lieu au bout d'un temps d'autant plus court que la proportion d'uranium en solution est plus forte. Toutefois, elle est incomplète car la solution reste jaune. L'électrophorèse d'une goutte de cette solution, utilisant comme électrolyte du sélénite de sodium $\frac{M}{2}$, nous a montré que l'uranium se dirigeait vers l'anode sous forme d'anion complexe sélénito-uranique stable puisque dissimulé à l'action du ferrocyanure de potassium.

Ainsi, il est probable que tout l'uranium contenu dans la solution doit être sous forme d'un sel complexe sélénito-uranate de sodium. La concentration de cette solution par chauffage laisse cristalliser SeO_3Na_2.

Alors qu'une solution de SeO_3Na_2 M n'est pas miscible dans l'alcool, une solution $\frac{M}{4}$ ne présente qu'une seule phase avec l'alcool à 95 p. 100. En diluant la solution jaune A de sélénito-uranate de sodium pour que la concentration en SeO_3Na_2 soit inférieure à $\frac{M}{4}$, l'hydrolyse n'est pas immédiate, ensuite par addition d'alcool à 95 p. 100 la solution se trouble et en décantant on obtient un produit solide dont le spectre de rayons X est celui du disélénito-mono-uranate disodique. On peut donc admettre que dans les « solutions jaunes » le disélénito-mono-uranate disodique existe en présence de sélénite de sodium. Cependant, une telle solution est très hydrolysable car par dilution la solution laisse

déposer un produit dont l'analyse donne la proportion atomique suivante : U/Se/Na = 1/0,75/0,7. D'autre part, une hydrolyse ménagée de A, pris à l'état solide, c'est-à-dire agité dans une certaine proportion d'eau jusqu'à conductivité constante donne un produit ayant un spectre de rayons X identique et dont l'analyse donne environ les mêmes proportions que ci-dessus. De plus, nous verrons que par addition de sélénite d'ammonium à une telle « solution jaune A », il précipite le diséléníto-mono-uranate diammonique de composition semblable au sel de sodium A, c'est-à-dire $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$. Ces résultats laissent penser que nous devons avoir en « solution jaune » le diséléníto-mono-uranate disodique.

II. **Étude spectrophotométrique de la « dissolution » de SeO_3UO_2 dans les solutions de sélénite de sodium.** — Dans différents essais, en partant d'une même quantité de SeO_3Na_2 soit 20 cm³ d'une solution moléculaire à laquelle sont ajoutés 1, 2 et 4 g de SeO_3UO_2 correspondant aux essais 1, 2 et 3, il n'y a pas dissolution complète de SeO_3UO_2 ajouté.

Le spectrophotomètre Jean et Constant donne la densité optique des trois solutions à l'équilibre de dissolution. Les mesures ont été faites à une longueur d'onde de 4 200 Å et en utilisant des cuves de 0,25 cm d'épaisseur. Un dosage de l'uranium dans ces différents essais montre que la densité optique D est proportionnelle à la concentration en uranium et ne semble pas dépendre de la concentration en sélénite de sodium. En effet si nous diluons un certain volume de « solution jaune » par un volume égal de solution de SeO_3Na_2 pris à différentes concentrations, la densité optique ne change pas.

Il n'y aurait donc en solution qu'un seul ion complexe sélénito-uranique. En effet, le coefficient ε de la loi de Beer :

$I = I_0\ 10^{-\varepsilon e c}$ où e représente l'épaisseur traversée,

I, intensité transmise,

I_0, intensité du faisceau avant la traversée,

c, concentration de la solution, est sensiblement constant.

N° d'essai	Quantité de SeO_3UO_2 ajoutée	D	Concentration atomique d'U/litre	ε
1	1 g	93,5	0,096	3,895
2	2 g	49,2	0,05	3,936
3	4 g	47,15		

La diminution de la quantité de sélénito-uranate soluble formé qui se manifeste des essais 1 à 3 est due à une diminution de la concentration en SeO_3Na_2, car une partie de ce sel a été utilisée pour former $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ insoluble. Si nous mettons en présence une quantité fixe de disélénito-mono-uranate disodique soit 0,25 g avec le même volume de solution de sélénite de sodium à différentes concentrations ; il y a dissolution incomplète, la courbe des densités optiques des différents mélanges pour une même longueur d'onde (4 200 Å), en fonction des concentrations (fig. 8) montre la proportionnalité et permet d'affirmer qu'il existe un sélénito-uranate de sodium soluble dans SeO_3Na_2 dont la solubilité est fonction de la concentration de la solution de sélénite de sodium.

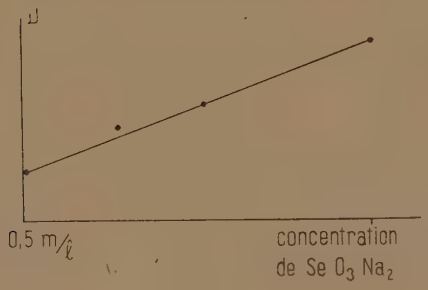


Fig. 8.

Volume de SeO_3Na_2	Concentration de SeO_3Na_2	Poids de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$	D pour $e = 0{,}25$ cm (fig. 9)
5 cm³	1,5 M	0,25 g	53
5 cm³	1 M	0,25 g	35,5
5 cm³	0,75 M	0,25 g	27
5 cm³	0,5 M	0,25 g	14,8

De plus, la quantité de complexe soluble formée dépend de la quantité de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ mis en contact avec une solution de concentration fixe en SeO_3Na_2.

Volume de SeO_3Na_2	Concentration de SeO_3Na_2	Poids de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$	D
5 cm³	0,75 M	0,25 g	27
5 cm³	0,75 M	0,15 g	20 } $e = 0{,}25$ cm
5 cm³	0,25 M	0,4 g	44,5
5 cm³	0,25 M	0,1 g	16 } $e = 1$ cm

Plus il y a de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$, plus la densité optique, c'est-à-dire plus la quantité du complexe solubilisé est forte. En outre, nous observons

dans la solution une augmentation de la concentration en SeO_3Na_2 mais elle correspond à deux fois la concentration de l'uranium passé en solution, c'est-à-dire à la « dissolution » intégrale de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$.

III. **Spectres d'absorption lumineuse.** — Le coefficient d'absorption ε de la loi de Beer, dépend de la longueur d'onde utilisée. On peut donc établir les variations de ε en fonction de la longueur d'onde et tracer les spectres d'absorption lumineuse des sélénito-uranates solubles (fig. 9).

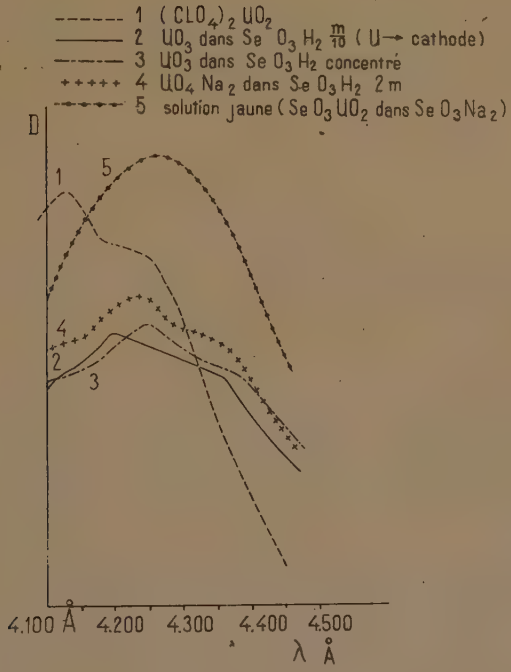


Fig. 9.

Le spectre d'absorption de la lumière pour le perchlorate d'uranyle, est utilisé comme spectre de référence car les perchlorates ne donnent généralement pas de complexes et qu'ainsi dans ce sel l'uranium peut être considéré comme étant à l'état d'ion uranyle UO_2^{++}. Dans la préparation du sélénite acide d'uranyle à partir de UO_3 dissous dans SeO_3H_2 puis reprécipitation, il reste une faible proportion d'uranium soluble. Lorsque UO_3 est dissous dans SeO_3H_2 dilué, le spectre d'absorption présente un maximum pour 4 200 Å, c'est-à-dire déplacé vers

l'infra-rouge de 75 Å par rapport au maximum du perchlorate. La dissolution de UO_3 dans une solution concentrée de SeO_3H_2 donne un maximum pour 4 250 Å. D'autre part, nous avons remarqué que l'uranium de la partie soluble dans une électrophorèse se dirige vers l'anode, l'uranium est donc sous forme d'anion sélénito-uranique acide. UO_4Na_2 « dissous » dans SeO_3H_2 donne un spectre semblable à celui du sélénite d'uranyle précédent. Le sélénito-uranate de sodium soluble présente un maximum assez large entre 4 250 Å et 4 260 Å. D'autre part, la forme de la courbe est très différente, seul existe le maximum principal, les autres s'atténuent du perchlorate à la solution de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$. Ce qui permet d'affirmer que l'uranium en solution est à l'état d'anion complexe stable dont le spectre d'absorption est distinct de celui du groupement UO_2^{++}.

CHAPITRE III

Préparations des sélénito-uranates de sodium par voie sèche.

Nous avons vu dans les différentes préparations précédentes de sélénito-uranates de sodium qu'il faut toujours opérer en présence de solutions les plus concentrées possible afin d'éviter la décomposition par l'eau puisque ces composés, comme nous le verrons, sont très hydrolysables.

Nous avons essayé de faire réagir les sels directement à l'état solide sous l'influence de la chaleur. Un mélange composé de 1 molécule de SeO_3Na_2 pour 1 molécule de SeO_3UO_2 chauffé à 300° pendant 6 heures, ne paraît pas homogène ; une partie se décompose vers 520° en laissant un produit orangé et jaune qui à 700° devient orangé et noir ; il y a eu réaction mais incomplète. Un tel mélange chauffé en tube scellé à la même température noircit. Il faudrait obtenir la fusion d'un des constituants au moins mais le sélénite de sodium ne fond que vers 700° en se transformant à l'air en séléniate de sodium alors que le sélénite d'uranyle se décompose dès 550°. Cependant nous observons la fusion à 300° en tube scellé de 1 molécule de SeO_3Na_2 finement pulvérisé avec 2 molécules de SeO_2. Il suffit donc d'ajouter de l'anhydride sélénieux pour favoriser la fusion et ainsi la réaction complète du mélange précédent :

$$SeO_3UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

Si l'on chauffe vers 400° en tube scellé un mélange composé de 1 molécule d'oxyde d'uranium pour 1 molécule de sélénite de sodium et d'anhydride sélénieux en excès, la réaction de formation du disélénito-mono-uranate disodique est facilitée par la formation du sélénite d'uranyle au sein même du mélange puisqu'il a été obtenu de cette façon par voie sèche :

$$UO_3 + SeO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

SeO_2 qui n'a pas réagi est ensuite éliminé par chauffage à 400° à l'air libre. La proportion de sélénium par rapport à l'uranium contenu dans le produit final correspond à la composition du disélénito-mono-uranate disodique $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ déjà préparé. En comparant cette formule avec celle de l'uranate de sodium UO_4Na_2, on peut envisager de passer de la formule de l'uranate à celle-ci par substitution de deux groupements SeO_3 à deux oxygènes ce qui a permis de penser que ce composé pouvait se former en chauffant de l'uranate de sodium en présence d'anhydride sélénieux en excès en tube scellé. En effet le produit obtenu à partir de ce mélange chauffé à 400° possède un spectre de rayons X identique à celui correspondant à la préparation précédente :

$$UO_4Na_2 + 2SeO_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

L'anhydride sélénieux semble agir d'une façon semblable sur le diuranate de sodium dans la proportion de $1U_2O_7Na_2$ pour $4SeO_2$, l'excès est éliminé à l'air jusqu'à poids constant et l'analyse donne alors le rapport U/Na/Se = 1/0,94/1,48, soit approximativement $2SeO_3UO_2$, SeO_3Na_2. Ce trisélénito-diuranate disodique peut s'écrire sous forme de complexe $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ dérivant du diuranate par remplacement de trois oxygènes par trois groupements SeO_3. La réaction de formation serait :

$$U_2O_7Na_2 + 3SeO_2 \rightarrow U_2O_4(SeO_3)_3Na_2.$$

Nous observons aussi la formation du corps B en chauffant un mélange composé de 2 molécules d'oxyde d'uranium UO_3 pour 1 molécule de sélénite de sodium et d'anhydride sélénieux en excès. Il se produit la réaction :

$$2UO_3 + SeO_3Na_2 + 2SeO_2 \rightarrow U_2O_4(SeO_3)_3Na_2.$$

Les spectres de rayons X des produits obtenus dans ces préparations coïncident.

Le produit B se transforme dans une solution de sélénite de sodium concentrée en un produit A suivant la réaction :

$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow 2UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

En effet la diminution de la concentration de la solution en sélénite de sodium, correspond à la quantité utilisée pour transformer un poids connu de B suivant la réaction ci-dessus. De plus la partie solide analysée est bien le disélénito-mono-uranate disodique.

CHAPITRE IV

Propriétés des sélénito-uranates de sodium.

A) **Décomposition thermique.** — Les pertes de poids observées au cours de la décomposition thermique permettent d'écrire les réactions de décomposition de ces composés.

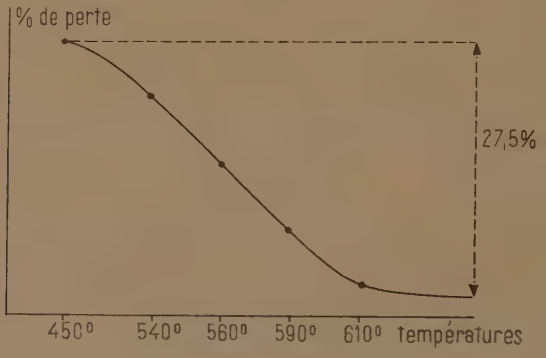


Fig. 10*a*.

Le disélénito-mono-uranate disodique est stable jusqu'à 450° environ (fig. 10*a*), au-dessus de cette température il se décompose avec une perte expérimentale de 27,5 p. 100 correspondant au départ d'anhydride sélénieux alors que la perte théorique est de 29,2 p. 100 :

$$2UO_2(SeO_3)_2Na_2 \rightarrow SeO_3Na_2 + U_2O_7Na_2 + 3SeO_2.$$

Le spectre de rayons X du produit final contient en effet les raies du diuranate de sodium et du sélénite de sodium.

Entre 480° et 530° le trisélénito-diuranate disodique présente une première décomposition donnant une perte de poids de 10,8 p. 100 ce qui correspond au départ de $1SeO_2$ (fig. 10*b*) :

$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2Na_2 + SeO_2$$

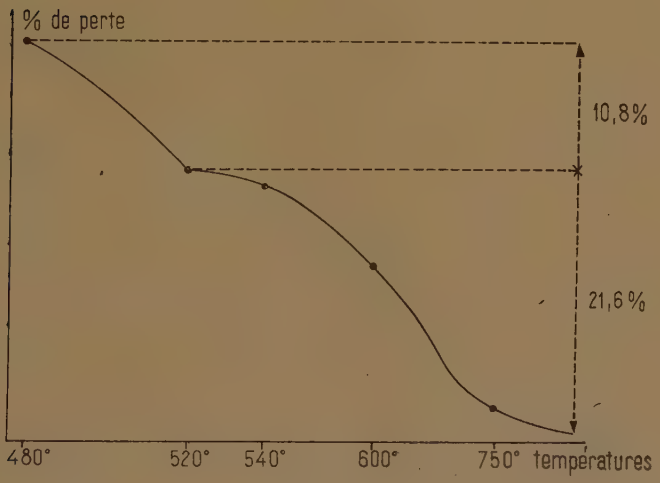


Fig. 10*b*.

puis une seconde entre 530° et 750° indiquant une perte double donc une élimination de $2SeO_2$:

$$U_2O_5(SeO_3)_2Na_2 \rightarrow U_2O_7Na_2 + 2SeO_2.$$

Le départ de $3SeO_2$ donne une perte théorique de 34,43 p. 100 et expérimentale de 32,4 p. 100. Ces réactions de décomposition de B

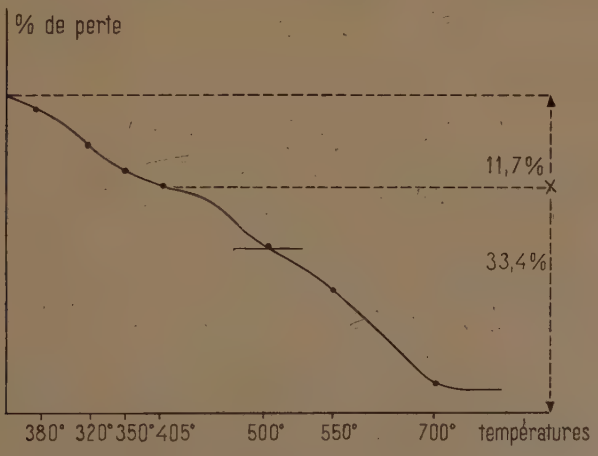


Fig. 10*c*.

mettent en évidence la formation intermédiaire du disélénito-diuranate disodique C de formule $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$ qui présente un spectre de rayons X particulier.

Le disélénito-mono-uranate mono-sodique acide D : $UO_2(SeO_3)_2NaH$ séché sous vide est stable jusqu'à 200°, il ne contient pas d'eau de cristallisation. Une perte de 11,7 p. 100 entre 200° et 400° correspond au départ de 1 molécule d'eau et de 1 molécule d'anhydride sélénieux et redonne B (fig. 10c). Le spectre du produit ainsi obtenu est identique à celui préparé à partir de diuranate de sodium et d'anhydride sélénieux :

$$2UO_2(SeO_3)_2NaH \rightarrow SeO_2 + H_2O + U_2O_4(SeO_3)_3Na_2.$$

Entre 400° et 600° une perte de poids totale d'environ 33 p. 100 se fait en deux stades dont les pertes de poids sont dans le rapport de un à deux, ce qui confirme la réaction de décomposition de B.

B) **Action de bases.** — Les bases décomposent les sélénito-uranates de sodium avec formation de diuranate de sodium.

De la soude à 10 p. 100 à froid donne :

$$2UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 6NaOH \rightarrow U_2O_7Na_2 + 4SeO_3Na_2 + 3H_2O$$
$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + 6NaOH \rightarrow U_2O_7Na_2 + 3SeO_3Na_2 + 3H_2O$$
$$2UO_2(SeO_3)_2NaH + 4NaOH \rightarrow U_2O_7Na_2 + 4SeO_3NaH + H_2O.$$

C) **Action des acides.** — Les sélénito-uranates de sodium sont décomposés progressivement par les acides en sélénite d'uranyle :

$$UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 2ClH \rightarrow ClNa + UO_2(SeO_3)_2H_2.$$

Nous n'observons pas de palier dans la variation du pH au cours de l'addition d'acide à A en suspension dans l'eau.

D) **Action des oxydants et des réducteurs.** — Les sélénito-uranates de sodium sont décomposés en peroxyde d'uranium UO_4 par l'eau oxygénée :

$$UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 3H_2O_2 \rightarrow UO_4 + 2SeO_4NaH + 2H_2O$$
$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + 3H_2O_2 \rightarrow 2UO_4 + 3SeO_4Na_2 + 3H_2O$$
$$UO_2(SeO_3)_2NaH + 3H_2O_2 \rightarrow UO_4 + SeO_4NaH + SeO_4H_2 + 2H_2O.$$

Les sélénito-uranates sont réduits avec libération de Se rouge par le sulfate d'hydrazine et par l'hydrosulfite de sodium.

Hydrolyse des sélénito-uranates de sodium. — En milieu aqueux les sélénito-uranates de sodium sont insolubles cependant ils s'hydrolysent aussi très rapidement. Ces hydrolyses ont été suivies par des mesures de conductivité. Une certaine quantité de produit est agitée dans un grand volume d'eau jusqu'à équilibre de conductivité, après

centrifugation le produit est à nouveau repris par l'eau et ainsi jusqu'à ce que l'on obtienne une conductivité négligeable. Par une hydrolyse ménagée de A, nous observons que le produit contient toujours la même proportion Se/Na, mais ces deux éléments sont en quantité plus faible par rapport à l'uranium que dans le produit initial. Plusieurs essais ont donné le rapport U/Se/Na = 1/0,78/0,72. En poursuivant l'hydrolyse jusqu'à conductivité négligeable, il n'y a plus de sodium et le produit obtenu a le même spectre de rayons X que le sélénite d'uranyle $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$ formé par hydrolyse du sélénite acide.

On peut donc imaginer les réactions suivantes au cours de l'hydrolyse d'après l'analyse du filtrat :

$$3UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 2HOH \rightarrow U_3O_8(SeO_3)_2Na_2 + 4SeO_3NaH$$
$$U_3O_8(SeO_3)_2Na_2 + 2HOH \rightarrow U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + 2NaOH.$$

Les autres sélénito-uranates de sodium que nous avons préparés donnent le même produit par hydrolyse complète. Le disélénito-monouranate monosodique acide D : $UO_2(SeO_3)_2NaH$ dans une première hydrolyse donne une réaction comparable à celle du sélénite acide. En effet nous sommes dans des conditions de *p*H semblables. La composition du produit obtenu par hydrolyse ménagée jusqu'à conductivité constante correspondant à $U_2O_5(SeO_3)_2H_2$. D'autre part le spectre de rayons X est identique à celui obtenu par hydrolyse ménagée du sélénite acide d'uranyle. Nous pouvons donc prévoir les réactions suivantes au cours de l'hydrolyse :

$$2UO_2(SeO_3)_2NaH + HOH \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3NaH$$

puis :

$$3U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + HOH \rightarrow 2U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3H_2.$$

Le composé B dans une hydrolyse ménagée semble tout d'abord donner la réaction :

$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + HOH \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2NaH + SeO_3NaH$$

pour obtenir le même produit final suivant :

$$3U_2O_5(SeO_3)_2NaH + HOH \rightarrow 2U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + SeO_3Na_2 + SeO_3NaH.$$

CHAPITRE V

Applications.

A) **Préparations par voie humide de divers sélénito-uranates.** — Seuls les sélénito-uranates de métaux ayant un sélénite correspondant soluble peuvent être préparés par voie humide. C'est le cas des métaux

alcalins. Ainsi nous avons préparé des sélénito-uranates d'ammonium, de potassium et de lithium. De plus, nous avons préparé un sélénito-uranate de magnésium, le sélénite $(SeO_3H)_2Mg$, H_2O étant soluble.

I) **Sélénito-uranates d'ammonium et de potassium.** — La méthode indiquée par Sendtner pour préparer des sélénito-uranates de potassium et d'ammonium consiste à concentrer sur de l'acide sulfurique une solution d'uranate correspondant dans l'acide sélénieux chaud, il obtient : $K_2UO_2(SeO_3)_2$ et $(NH_4)_2UO_2(SeO_3)_2$.

Le diuranate de potassium $U_2O_7K_2$ se dissout à froid dans une solution de SeO_3H_2, mais il y a précipitation partielle presque immédiate de sélénite acide $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ ayant retenu une faible proportion de potassium soit dans la proportion K/U/Se = 1/3,4/6,8.

Dans l'acide sélénieux chaud la dissolution est plus rapide et plus importante mais la reprécipitation du sélénite acide est presque simultanée. Il ne nous a pas été possible de préparer de sélénito-uranate de potassium en reproduisant la méthode de Sendtner. Toutefois, en utilisant une préparation semblable à celle employée pour le sel de sodium, nous avons obtenu le composé correspondant. SeO_3UO_2 est moins soluble dans une solution de sélénite de potassium, il est cependant possible d'obtenir un disélénito-mono-uranate dipotassique : $UO_2(SeO_3)_2K_2$ par agitation prolongée de SeO_3UO_2 dans SeO_3K_2 assez concentrée, ayant un spectre de rayons X bien défini : A_k.

Le sélénite d'uranyle est tout à fait insoluble dans une solution aqueuse concentrée de sélénite d'ammonium.

Cependant SeO_3UO_2 agité pendant un temps assez long dans $SeO_3(NH_4)_2$ en solution se transforme en $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$. Ce composé est aussi précipité à partir des « solutions jaunes » précédemment décrites de SeO_3UO_2 dans SeO_3Na_2 ou SeO_3Li_2 par addition de $ClNH_4$ (spectre A_{NH_4}).

II) **Sélénito-uranates de lithium.** — Les courbes expérimentales représentent les variations de la conductibilité électrique des mélanges $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Li_2$ (fig. 11) montrent un point singulier correspondant à peu près à la formation du disélénito-mono-uranate dilithique : $UO_2(SeO_3)_2Li_2$.

Cependant les sels de lithium s'hydrolysent facilement mais on ne peut utiliser des concentrations plus fortes pour ces mélanges car on obtient alors un produit gélatineux difficile à séparer de la liqueur mère.

Ce disélénito-mono-uranate dilithique a aussi été préparé par action de $(NO_3)_2UO_2$ sur SeO_3Li_2 en grand excès (dans la proportion de 1 à 4 environ). Si l'on met en contact SeO_3UO_2 et une solution de SeO_3Li_2 assez concentrée, il y a transformation du sélénite d'uranyle et l'analyse

de la partie solide montre la formation de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ (spectre A_{Li}).

Comme dans la préparation des composés de sodium, il s'en dissout une certaine proportion avec formation d'un sélénito-uranate de lithium soluble, la solution ayant une coloration jaune.

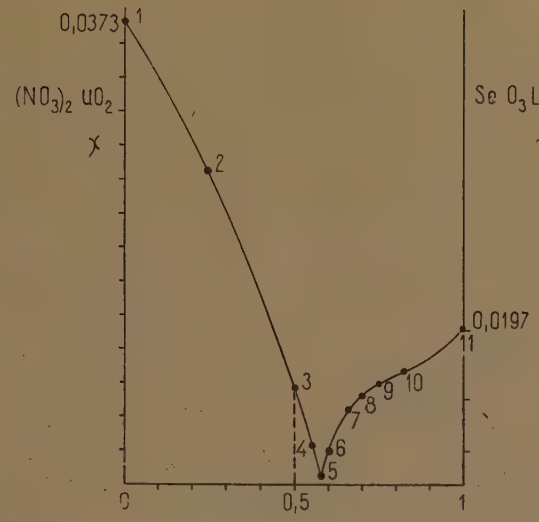


Fig. 11*a*.

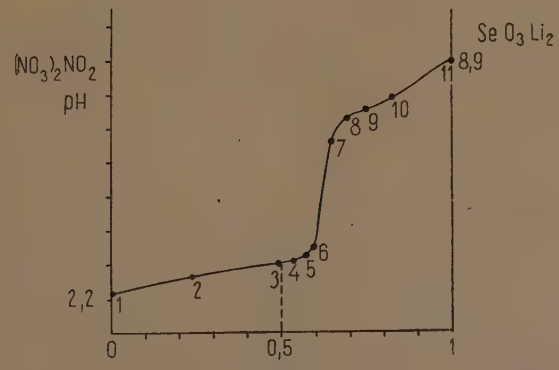


Fig. 11*b*.

La composition de cette solution pour différentes préparations après précipitation spontanée de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ dépend de la concentration de SeO_3Li_2 dans la solution.

Concentration de SeO_3Li_2	U/Se/Li
0,798 mol/litre	1/6,3/12
1,51 mol/litre	1/6,88 *(a)*

(a) Li non dosé.

En remplaçant le lithium par le sodium, nous avons observé des compositions différentes :

Concentration de SeO_3Na_2	U/Se/Na
1,11 mol/litre	1/11/17
0,95 mol/litre	1/25/45
0,925 mol/litre	1/18/30
0,782 mol/litre	1/23 *(b)*
0,68 mol/litre	1/17,8 *(b)*

(b) Na non dosé.

Le sel de Li est donc plus soluble que celui de Na, la dissolution de SeO_3UO_2 étant plus lente il est plus difficile de distinguer « dissolution » et précipitation de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. Les solutions jaunes obtenues laissent déposer après un temps assez long une faible quantité de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. De telles solutions précipitent, par addition de chlorure d'ammonium, un disélénito-mono-uranate diammonique $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$ et par addition de chlorure de lithium ou de sodium le composé précédent $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. Les solutions jaunes précipitent en acidifiant par NO_3H 0,5 M à partir de pH = 7,7 environ. Puis à pH = 3 il y a formation de disélénito-mono-uranate acide qui se forme aussi dans la réaction de double décomposition $(NO_3)_2UO_2 + SeO_2HLi$ étudiée par des mesures de conductivité et de pH (fig. 12).

Comme dans les dérivés du sodium il y a tout d'abord formation presque totale de SeO_3UO_2 puis transformation progressive en disélénito-mono-uranate acide jusqu'au mélange 9. Le produit précipité dans ce mélange 9 a en effet un spectre identique à celui obtenu précédemment et dont la composition donnée par l'analyse permet d'écrire la formule $UO_2(SeO_3)_2LiH$. Avant ce point le pH de la solution est trop acide et il y a décomposition du disélénito-mono-uranate acide.

La réaction de formation est la suivante :

$$(NO_3)_2UO_2 + 3SeO_3HLi \rightarrow 2NO_3Li + SeO_3H_2 + UO_2(SeO_3)_2LiH.$$

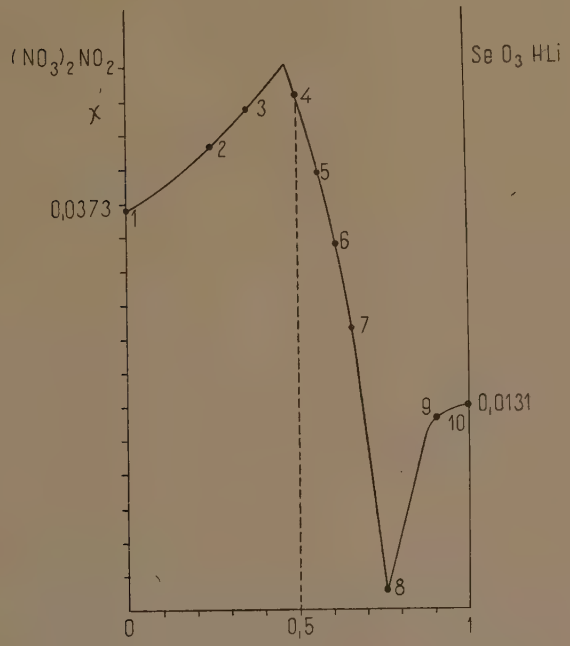


Fig. 12*a*.

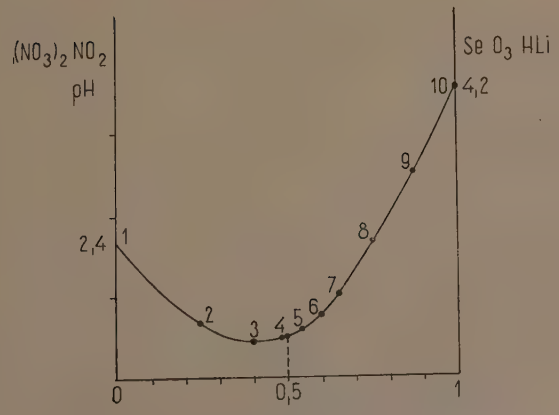


Fig. 12*b*.

III) **Sélénito-uranates de magnésium.** — Seul le sélénite acide de magnésium est soluble. Une étude semblable aux précédentes pour les mélanges $(NO_3)_2UO_2 + (SeO_3H)_2Mg$ montre un point singulier sur les courbes représentatives dont les proportions stœchiométriques correspondent à la formation d'un sélénito-uranate acide de magnésium (fig. 13) :

$$2(NO_3)_2UO_2 + 3(SeO_3H)_2Mg \rightarrow [UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg + 2(NO_3)_2Mg + 2SeO_3H_2.$$

B) **Préparations par voie sèche.** — Si on chauffe le diuranate de potassium $U_2O_7K_2$ en présence de SeO_2 en excès dans un tube scellé vers 600°, après avoir éliminé l'excès de SeO_2 par chauffage à l'air à 300°, on observe qu'il y a eu formation de $U_2O_4(SeO_3)_3K_2$ (spectre B_k).

Son existence est confirmée par l'étude de sa décomposition thermique qui se fait suivant deux paliers.

Entre 400° et 580° une perte de 11 p. 100 :

$$U_2O_4(SeO_3)_3K_2 \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2K_2 + SeO_2.$$

Puis entre 580° et 800° nous observons une perte double de 22,2 p. 100 :

$$U_2O_5(SeO_3)_2K_2 \rightarrow U_2O_7K_2 + 2SeO_2.$$

Nous mettons ainsi en évidence la formation intermédiaire du disélénito-diuranate dipotassique de formule : $U_2O_5(SeO_3)_2K_2$.

Les sélénito-uranates de lithium semblent se former plus difficilement par voie sèche. Si l'on chauffe en tube scellé un mélange composé dans la proportion d'une molécule d'oxyde uranique UO_3 pour une molécule de sélénite de lithium avec un grand excès d'anhydride sélénieux (pour favoriser la fusion) vers 400° pendant plusieurs jours, on obtient un produit ayant un spectre de rayons X très faible mais différent des constituants initiaux.

Ce composé est peu stable à la chaleur, en chassant à 300° l'anhydride sélénieux en excès il y a déjà décomposition et formation de sélénite d'uranyle. Pour éliminer l'excès de SeO_2 par dissolution, il est nécessaire de prendre un solvant autre que l'eau afin d'éviter l'hydrolyse. L'alcool décompose assez rapidement le produit. Nous avons utilisé le dioxanne qui permet de dissoudre le SeO_2 qui n'a pas réagi avant que le composé ne soit réduit.

Nous obtenons alors un spectre de rayons X bien défini pour ce produit, il est celui de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. Son analyse nous donne la proportion $SeO_2/UO_3 = 2$.

Le spectre de rayons X du produit obtenu à partir du mélange composé de deux molécules d'oxyde uranique pour une molécule de sélénite de lithium et d'un excès de SeO_2 éliminé, après réaction, par le dioxanne est semblable au précédent mais possède en plus les raies de SeO_3UO_2. Il y a donc eu formation de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ et l'oxyde

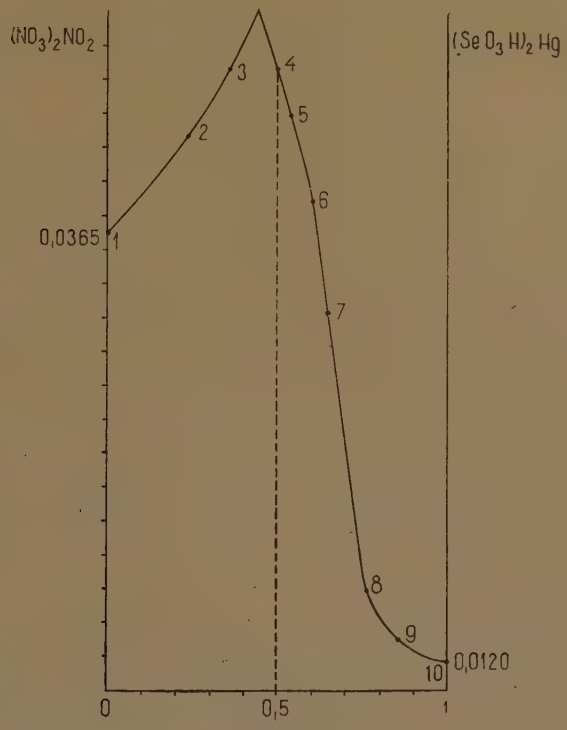


Fig. 13*a*.

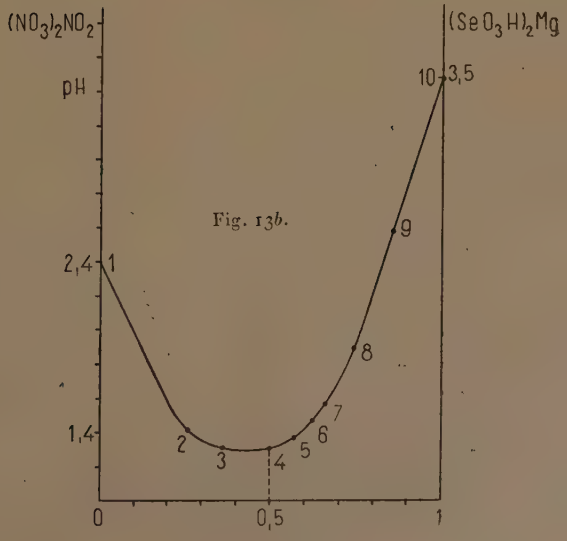


Fig. 13*b*.

uranique en excès a réagi avec SeO_2 pour former SeO_3UO_2. Dans le cas des composés du sodium, dans les mêmes conditions, il y avait formation de $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$.

L'uranate de lithium chauffé en tube scellé avec SeO_2 à une température plus élevée, soit 600°, repris par le dioxanne donne un produit dont le spectre de rayons X est semblable à celui décrit ci-dessus.

Les essais de préparation par voie sèche de sélénito-uranates de magnésium ont été infructueux. Des mélanges en différentes proportions d'oxyde uranique, de sélénite de magnésium et d'anhydride sélénieux, chauffés en tube scellé et repris par le dioxanne, donnent les spectres des sélénites d'uranyle. Les sélénites de baryum et de calcium ne réagissent pas.

CHAPITRE VI

Préparations des matières premières.

L'oxyde uranique UO_3 est obtenu par chauffage vers 300° de UO_4, $2H_2O$, précipité par l'eau oxygénée d'une solution d'un sel d'uranyle à un *p*H voisin de 1. Le nitrate utilisé est un produit R. P.

L'acide sélénieux est un diacide et donne deux séries de sels. En neutralisant la première fonction acide par la soude en concentrant la solution, on obtient SeO_3NaH cristallisé. Si l'on ajoute deux molécules de soude pour une de SeO_3H_2, la solution concentrée cristallise dans l'air sec pour donner SeO_3Na_2 anhydre.

La neutralisation par la lithine donne d'une façon semblable le sélénite neutre de lithium : SeO_3Li_2, H_2O déshydraté à 100°.

Alors que les sélénites alcalins sont solubles, ceux de métaux bivalents sont insolubles. Cependant on obtient en solution un sélénite acide de magnésium $(SeO_3H)_2Mg$ par addition de 1 molécule de MgO pour 2 molécules de SeO_3H_2. Le sélénite neutre de magnésium insoluble SeO_3Mg hexahydraté, est préparé par déplacement du Na d'une solution de SeO_3Na_2 par le magnésium d'une solution assez concentrée de SO_4Mg.

D'une façon semblable nous avons préparé du sélénite de baryum. Le sélénite acide cristallise par évaporation d'une solution contenant 1 molécule de BaO et 2 molécules de SeO_2. Cependant $(SeO_3H)_2Ba$ est peu soluble dans l'eau froide. L'anhydride sélénieux utilisé est à l'état sublimé.

Le diuranate de sodium $U_2O_7Na_2$ est précipité dans la neutralisation de 1 molécule de nitrate d'uranyle sur la soude mais il est facilement décomposé par l'eau en donnant le diuranate. C'est pourquoi UO_4Na_2 a

été préparé par voie sèche en chauffant $U_2O_7Na_2$ en présence d'un excès de carbonate de sodium qui est ensuite chassé vers 1 200°. Le mono-uranate de lithium UO_4Li_2 est obtenu par chauffage direct d'oxyde uranique et de carbonate de lithium ([7]), la réaction se fait à partir de 500°, on chasse CO_3Li_2 à 1 500° pendant 15 jours environ.

Méthodes d'analyses chimiques utilisées. — L'analyse des produits comporte la détermination du sélénium, de l'uranium et des métaux associés.

Les sélénites, réduits par l'anhydride sulfureux en milieu ClH 9N, laissent déposer le sélénium sous forme d'élément qui est filtré sur verre fritté n° 4, séché à 120° et pesé.

L'uranium se dose facilement sous forme de U_3O_8 en calcinant à 800° un précipité de diuranate d'ammonium obtenu par action de NH_4OH sur la solution du sel d'uranyle préalablement additionné de nitrate d'ammonium et de quelques gouttes d'acide nitrique et portée à l'ébullition.

Un photomètre à flamme donne directement la concentration du sodium et du potassium contenu dans une solution où le Se et l'uranium ont été éliminés.

La méthode gravimétrique donne pour le lithium une plus grande précision. Après séparation des autres éléments, le lithium est transformé à l'état de sulfate, calciné légèrement et pesé sous cette forme.

Le magnésium est pesé à l'état de $P_2O_7Mg_2$ précipité à chaud par l'ammoniaque d'une solution d'un de ses sels en présence de chlorure et de phosphate d'ammonium.

Pour les sels de baryum, le produit est dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique puis le baryum est précipité par SO_4H_2 à l'état de sulfate. Le sélénium est alors dosé dans la solution comme précédemment.

Spectres de rayons X. — D'après les diagrammes de rayons X de ces composés nous avons pu calculer les distances réticulaires exprimées en ångströms dont nous donnons ici les principales.

Les intensités relatives sont représentées par les notations suivantes : FF, F, m, f, désignant respectivement des intensités très fortes, fortes, moyennes et faibles.

Sélénite d'uranyle SeO_3UO_2 (spectre 1) :

5,46 F — 4,74 F — 4,28 F — 3,89 f — 3,54 FF — 3,47 m — 3,26 F — 3,15 FF — 2,78 F — 2,70 f — 2,67 F — 2,34 F — 2,32 F — 2,14 F — 2,13 F — 2,04 F — 2,03 F — 2,01 f — 1,94 F — 1,93 m — 1,89 F — 1,86 m — 1,79 F — 1,77 f — 1,65 m — 1,62 f — 1,61 f — 1,57 F — 1,54 f — 1,53 m — 1,50 F — 1,46 F — 1,42 m — 1,36 m — 1,35 f — 1,34 F — 1,21 F.

([7]) Mohrle, Diplôme d'études supérieures, 1957.

Sélénite acide d'uranyle $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ (spectre 2) :

5,45 m — 5,32 F — 5,15 f — 4,71 f — 3,54 f — 3,34 f — 3,08 m — 2,96 f — 2,91 m — 2,80 f — 2,64 m — 2,12 m.

Pyrosélénite d'uranyle $Se_2O_5UO_2$ (spectre 3) :

6,28 F — 5,18 F — 4,93 f — 4,66 FF — 4,44 F — 3,86 F — 3,46 F — 3,36 F — 3,18 m — 2,99 F — 2,82 FF — 2,58 m — 2,50 F — 2,43 F — 2,37 m — 2,24 f — 2,10 m — 2,07 F — 1,97 m — 1,95 F — 1,92 m — 1,90 F — 1,81 F — 1,76 F — 1,74 m — 1,70 m — 1,57 f — 1,49 f — 1,48 m — 1,30 f.

$U_3O_8(SeO_3)_2H_2$ (spectre 4) :

9,02 m — 8,16 F — 8,03 f — 5,77 F — 4,65 f — 4,37 f — 4,22 m — 4,13 f — 4,03 f — 3,67 f — 3,55 F — 3,52 m — 3,41 m — 3,29 F — 3,23 m — 3,21 m — 3,13 F — 2,96 m — 2,92 F — 2,76 m — 2,67 f — 2,34 f — 2,13 m — 2,08 m — 2,05 f — 1,99 f — 1,93 f — 1,84 m — 1,80 f — 1,77 f — 1,75 f — 1,74 f — 1,56 f — 1,45 f.

Disélénito-mono-uranate disodique $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ (spectre A_{Na}) :

12,62 F — 10,27 F — 8,04 m — 6,29 F — 5,87 m — 5,64 m — 5,11 m — 4,82 F — 4,57 m — 4,48 F — 4,11 f — 4,02 m — 3,89 f — 3,82 F — 3,54 m — 3,49 m — 3,40 F — 3,32 m — 3,18 F — 3,15 f — 3,13 f — 3,08 F — 2,99 F — 2,93 f — 2,91 f — 2,83 f — 2,72 f — 2,70 f — 2,66 m — 2,59 m — 2,55 f — 2,27 F — 2,08 m — 2,05 f — 2,00 m — 1,99 f — 1,86 f — 1,80 f — 1,74 f — 1,66 m — 1,62 f — 1,59 f — 1,56 f.

Trisélénito-diuranate disodique $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ (spectre B_{Na}) :

8,95 f — 7,17 m — 5,60 f — 5,34 m — 5,24 F — 4,98 m — 4,90 f — 4,69 m — 4,42 m — 4,35 f — 3,62 f — 3,55 m — 3,47 f — 3,41 F — 3,36 m — 3,30 m — 3,26 m — 3,24 m — 3,16 F — 3,00 F — 2,94 F — 2,91 f — 2,78 f — 2,77 f — 2,71 f — 2,69 f — 2,61 m — 2,51 f — 2,21 f — 2,14 F — 1,89 m — 1,75 f.

Disélénito-diuranate disodique $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$ (spectre C_{Na}).

7,37 f — 6,12 m — 5,93 F — 5,40 F — 4,87 m — 3,64 m — 3,53 f — 3,39 F — 3,33 F — 3,21 F — 3,09 F — 2,99 m — 2,89 F — 2,75 f — 2,72 f — 2,12 f — 2,08 f — 2,04 m — 1,98 F — 1,92 f — 1,88 f — 1,79 f.

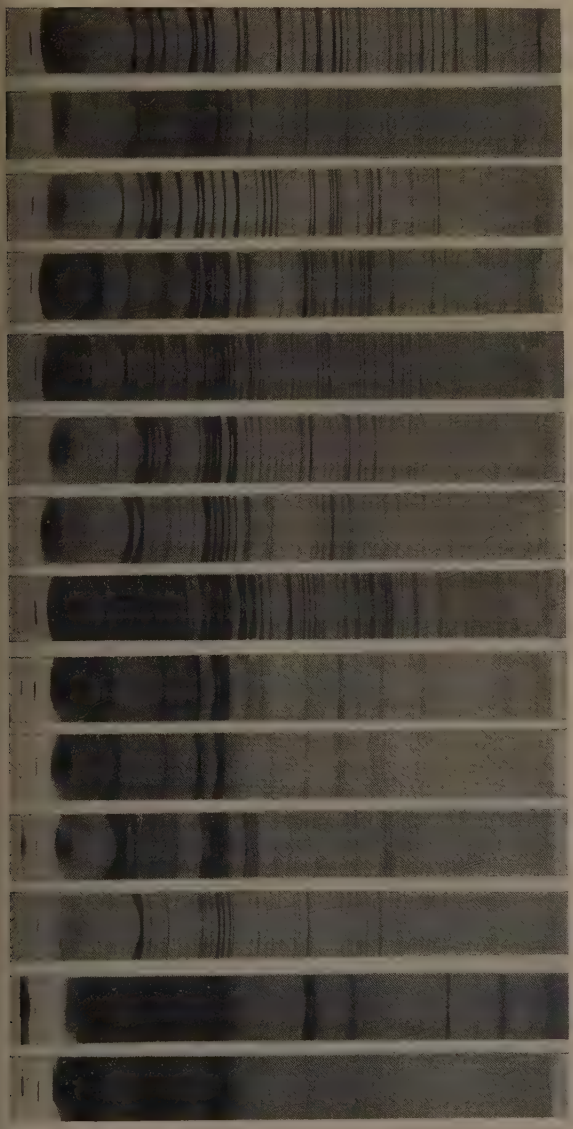
Disélénito-mono-uranate mono-sodique acide $UO_2(SeO_3)_2NaH$ (spectre D_{Na}) :

9,79 f — 8,14 F — 7,93 m — 6,84 F — 6,35 m — 6,09 F — 5,69 F — 5,51 f — 5,45 f — 4,82 F — 4,78 f — 4,44 F — 4,00 f — 3,79 m — 3,64 f — 3,42 F — 3,37 f — 3,25 m — 3,18 F — 3,05 F — 2,98 m — 2,93 f — 2,81 F — 2,77 f — 2,75 m — 2,64 f — 2,56 m — 2,47 m — 2,27 F — 2,17 f — 2,13 f — 2,09 f — 1,84 f — 1,82 f — 1,76 f — 1,69 f — 1,63 f — 1,57 f.

$UO_2(SeO_3)_2Li_2$ (spectre A_{Li}) :

8,71 m — 7,61 F — 4,45 m — 3,51 F — 3,18 F — 3,08 F — 3,00 m — 1,92 f — 1,70 f.

Planche I



1 – SeO_3UO_2

2 – $2SeO_2,UO_3,2H_2O$

3 – $Se_2O_5UO_2$

4 – $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$

A_{Na} – $UO_2(SeO_3)_2Na_2$

B_{Na} – $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$

C_{Na} – $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$

D_{Na} – $UO_2(SeO_3)_2NaH$

A_{Li} – $UO_2(SeO_3)_2Li_2$

A_k – $UO_2(SeO_3)_2K_2$

A_{NH_4} – $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$

B_k – $U_2O_4(SeO_3)_3K_2$

D_{Li} – $UO_2(SeO_3)_2LiH$

D_{Mg} – $[UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg$

Masson et Cie, Éditeurs

$UO_2(SeO_3)_2K_2$ (spectre A_k) :

9,12 f — 7,05 F — 4,45 f — 3,53 F — 3,14 F — 2,17 f — 1,94 f — 1,75 f — 1,70 f.

$UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$ (spectre A_{NH_4}) :

6,95 F — 6,57 F — 5,77 F — 5,21 f — 4,87 f — 3,46 m — 3,28 F — 3,20 m — 2,76 m — 2,62 f — 1,84 f — 1,69 f — 1,67 f.

$U_2O_4(SeO_3)_3K_2$ (spectre B_k) :

7,50 f — 5,29 f — 5,44 F — 5,03 m — 4,72 f — 4,51 m — 4,36 m — 3,53 m — 3,48 m — 3,41 m — 3,36 f — 3,31 m — 3,26 f — 3,16 F — 3,08 F — 2,99 F — 2,94 m — 2,70 f — 2,62 m — 2,53 f — 2,47 f — 2,39 f — 2,34 f — 2,25 f — 2,22 f — 2,15 m — 1,99 f — 1,72 f.

$UO_2(SeO_3)_2LiH$ (spectre D_{Li}) :

10,28 F — 5,41 m — 3,29 f — 3,12 F — 2,15 F — 2,13 F — 2,093 f — 1,85 f — 1,45 m — 1,30 f.

$[UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg$ (spectre D_{Mg}) :

10,24 F — 5,41 m — 3,29 f — 3,12 m.

CONCLUSIONS

Les réactions de synthèse à partir de UO_3 et de SeO_2 nous ont permis d'obtenir par voie sèche un sélénite neutre d'uranyle et plus difficilement par voie humide un sélénite acide car celui-ci s'hydrolyse facilement pour donner $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$.

Les préparations indiquées à partir de réactions de double décomposition ne nous ont donné des sélénites purs que si le composé sélénié ajouté au sel d'uranyle est de l'acide sélénieux.

Lorsque l'on emploie un sélénite soluble, l'étude de ces réactions nous a permis de mettre en évidence plusieurs sélénito-uranates. Cependant le mode de préparation le plus simple est une réaction d'addition entre le sélénite neutre d'uranyle et le sélénite de sodium pour obtenir le disélénito-mono-uranate disodique $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ et le sélénite acide de sodium pour avoir le disélénito-diuranate monosodique acide $UO_2(SeO_3)_2NaH$.

Ils ne peuvent être préparés qu'en présence de sélénite de sodium pour éviter l'hydrolyse.

Les réactions de synthèse par voie sèche à partir d'un mélange de UO_3, SeO_3Na_2 et d'un excès de SeO_2 ne sont pas complètes mais nous observons la formation partielle de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ ou du trisélé-

nito-diuranate disodique $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ suivant les proportions initiales.

Ces composés ont été obtenus à l'état pur par voie sèche à partir de l'uranate et du diuranate de sodium en présence de SeO_2 en excès. La décomposition thermique de $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ met en évidence la formation intermédiaire du disélénito-diuranate disodique $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$.

Les méthodes de préparations par voie humide sont applicables aux métaux ayant un sélénite soluble. Nous avons obtenu ainsi les sels de lithium $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ et $UO_2(SeO_3)_2LiH$, le sel de potassium $UO_2(SeO_3)_2K_2$, le sel d'ammonium $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$ et le sel de magnésium $[UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg$.

Par voie sèche $U_2O_4(SeO_3)_3K_2$ est obtenu à l'état pur à partir de diuranate de potassium et $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ à partir de l'uranate de lithium. Le mélange $UO_3 + SeO_3Li_2$ chauffé en présence de SeO_2, dont l'excès est éliminé ensuite par le dioxanne, nous a donné ce même disélénito-mono-uranate dilithique quel que soit le rapport Li/U.

Tous les sélénito-uranates préparés s'hydrolysent en donnant $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$.

L'étude thermogravimétrique de ces nouveaux composés nous a permis de préciser leur composition et les spectres de rayons X de les caractériser.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL. : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4025. — 1-1960.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Vu :
Le Doyen,
N. LOZAC'H.

Vu :
Le Président de la Thèse,
N. LOZAC'H.

Vu et permis d'imprimer :
Caen, le 15 juillet 1959.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. DAURE.

R. CLAUDE